

N° D'ORDRE

132

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON  
(MENTION SCIENCES)

PAR

**Louis BLANCHIN**

*Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.*

---

**PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DES HYDROXYDES D'ALUMINIUM.**

**DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.**

Soutenues le 24 Juin 1952 devant la Commission d'examen

---

|                      |               |
|----------------------|---------------|
| MM. M. PRETTRE ..... | Président.    |
| J. COLONGE.....      | } Examineurs. |
| R. PARIS.....        |               |

---

LYON  
BOSC Frères  
Imprimeurs-Éditeurs  
42, quai Gailleton, 42

---

1952



N° D'ORDRE  
432

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

POUR OBTENIR  
LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE LYON  
(MENTION SCIENCES)

PAR

Louis BLANCHIN

*Ingénieur-Chimiste E. C. I. L.*

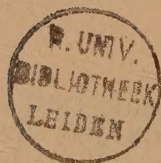
PREMIÈRE THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA DÉSHYDRATATION DES HYDROXYDES D'ALUMINIUM.  
DEUXIÈME THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 24 Juin 1952 devant la Commission d'examen

|                      |               |
|----------------------|---------------|
| MM. M. PRETTRE ..... | Président.    |
| J. COLONGE.....      | } Examineurs. |
| R. PARIS.....        |               |

LYON  
BOSC Frères  
Imprimeurs-Éditeurs  
42, quai Gailleton, 42

1952



. ---o000o--- .

Doyen

M. DOUIN

Assesseur

M. EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

Doyen honoraire

M. LONGCHAMBON

Professeurs honoraires

MM. VESSIOT

DULAC

VANEY

MEUNIER

MM. SIRE

FROMAGEOT

LOCQUIN

de LARAMBERGUE

Professeurs

MM. LONGCHAMBON, Minéralogie

DOUIN, Botanique

DEJARDIN, Physique

SOLLAUD, Zoologie

THIBAUD, Physique expérimentale

EYRAUD, Calcul différentiel et intégral

THORAL, Géologie

DOEUVRE, Chimie organique

CORDIER, Physiologie

PRETTRE, Chimie Industrielle

KUHNER, Botanique

COURTY, Chimie-Physique

MALECOT, Mécanique Rationnelle

PARIS, Chimie Minérale

AUMERAS, Chimie

BERNARD, Physique

VIRET, Géologie

COLONGE, Chimie

Maîtres de conférences et chargés de cours

MM. MEUNIER, Chimie biologique

GILLES, Botanique

HOUSSA, Physique

Mme CHAIX, Chimie biologique

M. WAUTIER, Zoologie

MM. JANIN, Physique

BRACONNIER, Mathématiques

NIGON, Zoologie

MENTZER, Chimie biologique

CUEILLERON, Chimie

Chargés de cours complémentaires

MM. DUFAY, Astronomie et Physique supérieure

STRIEFLING, Météorologie

PELLETIER, Géologie

Mme FLASSON, Zoologie

MM. GARRIGUES, Botanique

MESNARD, Physique

PENNANEAC'H, Mathématiques

MM. GAUTHIER J., Chimie

MAZENOT, Géologie

GAUTHIER H., Géologie

MURET, Botanique

FLASSON, Zoologie

TRANCHAT, Physique

Secrétaire : M. ROUX



A. MON MAITRE



A MES PARENTS

A MA FEMME



~ PREMIERE THESE ~

---

- : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA DESHYDRATATION DES : -

---

HYDROXYDES D'ALUMINIUM

---





## - : INTRODUCTION : -



L'importance et la diversité toujours grandissantes des emplois de l'alumine sont sans doute à l'origine, d'une part au moins, des nombreux travaux consacrés récemment à cet oxyde et à ses hydrates. Le composé  $\text{Al}_2\text{O}_3$  peut être obtenu directement par dissociation thermique de certains sels d'aluminium, mais presque toutes les méthodes d'obtention, au laboratoire comme dans l'industrie, impliquent la formation préalable d'un hydrate d'alumine soumis ensuite à un traitement thermique déshydratant. Si, pour certaines utilisations ultérieures, exigeant l'emploi des températures élevées (fabrication d'aluminium et de pierres précieuses artificielles) les conditions de déshydratation n'importent pas, il n'en est pas de même pour beaucoup d'autres - notamment les plus récentes - qui exigent souvent de limiter la décomposition à une teneur en eau parfois faible mais non négligeable dans l'alumine désirée, et de définir très strictement les conditions du traitement thermique capable de fournir le solide convenable. Ces exigences sont indispensables pour préparer les alumines activées de la catalyse de contact, l'alumine adsorbante et l'alumine de chromatographie, ainsi que pour nombre d'autres emplois de ce composé, la charge du caoutchouc par exemple. Toutes ces utilisations font en effet appel à l'état de division, à la texture et aux propriétés interfaciales du solide résultant de la décomposition d'un hydrate d'alumine. Il n'est donc pas surprenant qu'un des objectifs principaux des recherches récentes soit de définir avec précision l'évolution du solide, sous l'action de températures croissantes. Jusqu'à ces derniers temps on s'était surtout attaché à caractériser les phases cristallines dont le départ d'eau entraîne la formation, et ce n'est que tout récemment qu'il est apparu nécessaire de connaître en même temps, la texture du solide à chaque instant de l'évolution déshydratante.

Malgré le nombre déjà assez élevé des travaux publiés, les conclusions demeurent, sur bien des points, relativement incertaines, parfois même contradictoires. Il faut en rechercher la raison, d'une part dans la diversité des matières premières de départ, d'autre part dans la lenteur et la complexité d'une évolution cristalline vers la seule phase solide stable de l'alumine anhydre : le corindon.

Il existe en effet, quatre états cristallins de l'alumine hydratée, correspondant à deux degrés d'hydratation. La nomenclature de ces quatre états varie beaucoup avec les auteurs qui adoptent, en général, l'une ou l'autre des trois classifications suivantes :

| - T A B L E A U      I -                     |                                  |                      |                      |                                        |
|----------------------------------------------|----------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------------------------|
| <u>CLASSIFICATION DES HYDRATES D'ALUMINE</u> |                                  |                      |                      |                                        |
| Formule<br>Chimique                          | C l a s s i f i c a t i o n s    |                      |                      | Autres<br>noms<br>Utilisés             |
|                                              | minéralogique                    | de HABER (1)         | de l'ALCOA(2)        |                                        |
| $Al_2O_3, 3 H_2O$                            | { hydrargillite<br>(ou gibbsite) | trihydrate<br>gamma  | trihydrate<br>alpha  | trihydrate<br>alpha (3)<br>bauxite (4) |
|                                              | { bayérite                       | (*)                  | trihydrate<br>bêta   |                                        |
|                                              | { boehmite                       | monohydrate<br>gamma | monohydrate<br>alpha |                                        |
| $Al_2O_3, H_2O$                              | { diaspore                       | monohydrate<br>alpha | monohydrate<br>bêta  |                                        |

(\*) Ce composé n'était pas connu à l'époque où HABER proposa sa classification.

La classification de HABER met en évidence deux filiations diaspore-corindon et hydrargillite-alumine gamma, ce qui n'exclut pas une transformation possible de l'alumine gamma en corindon.

Le terme bauxite est maintenant universellement réservé aux minerais contenant de fortes proportions d'un hydrate d'alumine généralement associé à la kaolinite et à des minerais de fer et de titane. Les bauxites de France contiennent surtout de la boehmite, celle des Etats-Unis et de la

Guyane, de la gibbsite. Le diaspore est un minéral très différent des autres hydrates d'alumine, et on préfère ne pas donner le nom de bauxite aux rares minerais qui le renferment.

Pour éviter toute ambiguïté, nous utiliserons la classification minéralogique qui ne prête pas à confusion.

---o§o---

A partir de solutions alcalines concentrées, l'alumine précipitée lentement et à froid se trouve toujours sous forme d'hydrargillite (5). C'est l'hydrate du procédé industriel BAYER (6), qui consiste à décomposer par dilution et ensemencement une solution d'aluminate obtenue en attaquant la bauxite par la soude. L'action du gaz carbonique sur une solution d'aluminate alcalin à 100° conduit également à l'hydrargillite (7), alors qu'en opérant à température ambiante (8) ou à 40°C (9) elle donne la bayérite, qui se forme aussi dans la décomposition par l'eau de l'amalgame d'aluminium (9). FRICKE l'a également obtenue par hydrolyse lente d'une solution d'aluminate (19).

La boehmite est l'hydrate qui se forme le plus souvent dans les procédés mis en oeuvre au laboratoire pour insolubiliser l'aluminium à l'état d'alumine. Les alcalis précipitent quantitativement les ions  $Al^{+++}$  de leur solution aqueuse sous forme d'un gel que de nombreuses études cristallographiques ont montré avoir la structure de la boehmite (10,11,12,13) bien que sa teneur en eau, après dessiccation complète, soit très souvent nettement supérieure à celle du monohydrate d'alumine (5,9,14,15,16). WEISER, MILLIGAN et PURCELL (17) ont étudié, par diffraction des rayons X, de tels gels préparés à divers pH de précipitation. Ils ont montré que le vieillissement du gel en milieu neutre consiste essentiellement en un accroissement de taille de cristaux de boehmite. Mais, si ce gel est en contact avec une liqueur-mère basique, la boehmite se transforme graduellement en hydrargillite.

Les acides précipitent également l'alumine des solutions d'aluminate sous forme d'un gel de boehmite qui vieillit plus rapidement en milieu alcalin, surtout à température élevée (ébullition). Dans ce cas aussi, le vieillissement correspond à une transformation lente de la boehmite en trihydrate (5).

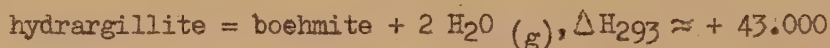
Dès 1928, HUTTIG et WITTGENSTEIN (10) ont signalé avoir obtenu la boehmite par autoclavation de l'hydrargillite, fait qui a été vérifié ensuite par de nombreux chercheurs (18).

Le diaspoire est une espèce minérale assez rare à l'état pur. Seuls LAUBENGAYER et WEISS (7) semblent l'avoir préparé dans leurs essais à la bombe par chauffage durant 205 heures à 400°C d'un échantillon d'alumine gamma obtenue elle-même par calcination de la gibbsite à 750°C.

---§---

C'est à partir de ces hydrates - diaspoire excepté - que sont préparées par un traitement thermique convenable, aussi bien l'alumine anhydre alpha, que les aluminés presque totalement déshydratés, de la catalyse et de la chromatographie, ainsi que celles relativement riches en eau employées comme adsorbants de la vapeur d'eau.

HUTTIG et WITTGENSTEIN (10) par l'étude des isobares de décomposition de l'hydrargillite, sous une pression de vapeur d'eau sensiblement constante de 10mm de mercure, ont pu calculer la chaleur de déshydratation partielle en boehmite :



FRICKE et SEVERIN (19) reprenant ces travaux ont obtenu une valeur plus faible : + 36.200 cal./mol.

WEISER et MILLIGAN (62) ont étudié la déshydratation thermique d'un gel d'alumine préparé selon le procédé décrit par FRICKE et SEVERIN (19) (lente hydrolyse d'un aluminate) et identifié à la gibbsite. Ils ont constaté que de nombreux jours étaient nécessaires pour atteindre l'équilibre aux basses températures et que, même en chauffant plus énergiquement, il fallait encore plusieurs heures. La déshydratation isobare conduit à 410° à un solide contenant 0,34 H<sub>2</sub>O par molécule d'alumine, et où les rayons X ne décèlent que la structure boehmite. Ce solide doit être chauffé bien plus énergiquement pour perdre l'eau qu'il contient encore. Le monohydrate n'étant pas mis en évidence sur la courbe de déshydratation de la gibbsite, ces auteurs pensent que le solide à 0,34 molécule d'eau

n'est pas un véritable hydrate mais une alumine contenant de l'eau adsorbée.

LAUBENGAYER et WEISS (7) ont traité l'hydrargillite en autoclave à diverses températures, et identifié aux rayons X les phases nouvelles provoquées par ce traitement hydrothermique. A partir de 155° l'hydrargillite se décompose en boehmite, et celle-ci se transforme en une phase presque anhydre au-dessus de 280°.

En appliquant l'analyse thermique différentielle à l'étude des bauxites américaines dont le principal constituant est l'hydrargillite, LA LANDE et Mc CARTER (20) ont mis en évidence un phénomène endothermique situé entre 250 et 260°C et caractéristique de cet hydrate.

TRAVERS et CLAUSE (15) ont affirmé que la déshydratation à pression ordinaire du trihydrate BAYER donne intermédiairement la boehmite, mais que si au contraire on chauffe cet hydrate, sous pression réduite, les courbes thermogravimétriques ne présentent aucune anomalie attribuable au passage par la forme boehmite.

Dans le but de définir le meilleur procédé d'activation de l'hydrargillite conduisant à une bonne alumine de catalyse, TAYLOR (21) a étudié l'évolution de ce trihydrate par chauffage à différentes températures. Les différentes phases en présence sont identifiées aux rayons X et l'activité du produit est caractérisée par l'adsorption d'un colorant en solution. Lorsqu'un chauffage prolongé à 225°C a totalement transformé la substance initiale en une phase solide identifiée à la boehmite, le pouvoir adsorbant est encore nul. Il croît ensuite quand on poursuit la déshydratation, puis diminue. TAYLOR estime que le départ de l'eau des gros cristaux de trihydrate en provoque l'éclatement, qu'il se forme une texture spongieuse à grande surface, donc à grande activité. Par action plus prolongée du traitement thermique, les cristaux grossissent, ce qui entraîne une diminution de surface.

RUSSELL et COCHRAN (9) dans une étude générale des hydrates d'alumine ont examiné trois échantillons de trihydrate préparés par le procédé BAYER, et différant entre eux par leurs dimensions de particules.

Le traitement thermique choisi pour la déshydratation consiste généralement en un seul chauffage isotherme pendant une heure en atmosphère de vapeur d'eau ou d'air sec. Ces auteurs ont donné, en fonction de la température du traitement, les courbes de la perte de poids, de la surface spécifique et de la différence  $E_1 - E_2$  entre la chaleur d'adsorption du n-butane dans la 1ère couche et les chaleurs de liquéfaction de ce gaz. Bien que le trihydrate commence à perdre de l'eau dès 150°, la surface ne devient mesurable qu'après traitement à 220°, puis elle augmente rapidement pour être maximum à 400°, après quoi elle décroît et redevient presque nulle au-dessus de 1200°. La courbe de perte de poids présente une cassure assez nette correspondant à peu près à la teneur en eau du monohydrate.

STUHPF, RUSSEL, NEWSOME et TUCKER (22) ont publié les résultats de leur examen des structures des échantillons préparés et examinés par RUSSEL et COCHRAN. Ils ont mis en évidence le passage de l'hydrargillite à la boehmite à partir de 150° (dans les conditions de chauffage décrites ci-dessus). Puis, au-dessus de 300°, l'apparition d'une phase anhydre appelée par eux alumine khi.

THIBON, CHARRIER, TERTIAN (8) ont fait subir à des échantillons d'hydrate industriel BAYER une calcination de 45 minutes à des températures comprises entre 100 et 1400°C. La transformation de l'hydrargillite en boehmite a été observée dans l'intervalle de température 200-500°. Au-dessus, la boehmite se transforme en une variété anhydre que ses auteurs baptisent kappa



Dans le cas de la bayérite, FRICKE et SEVERIN (19) ont calculé la valeur suivante de la chaleur de transformation de la bayérite en boehmite :

$$\text{bayérite} = \text{boehmite} + 2 \text{ H}_2\text{O (g)}, \Delta H_{293} \approx + 32.400$$

Par autoclavation, LAUBENGAYER et WEISS (7) ont mis en évidence que la limite de stabilité de la bayérite était identique à celle de l'hydrargillite.

Les chercheurs de l'ALCOA (9) ont étudié deux échantillons du même trihydrate préparé au laboratoire, l'un par action du gaz carbonique sur une solution d'aluminate à 40° et l'autre, par hydrolyse de l'amalgame d'aluminium. La déshydratation de ces échantillons est tout à

fait analogue à celle des échantillons d'hydrargillite, bien que le maximum un peu plus élevé de la surface soit obtenu à une température plus faible. STUPPF et ses Collaborateurs (22) ont mis en évidence la transformation de la bayérite en boehmite à partir de 150°, puis l'évolution de ce monohydrate en alumine à partir de 250°.

Les recherches de THIBON, CHARRIER et TERTIAN(8) ont également porté sur un échantillon de bayérite obtenu par carbonatation à froid d'une solution industrielle d'aluminate de sodium convenablement diluée. Le traitement thermique subi par cet échantillon était de deux heures à des températures variant de 200 à 1400°. C'est la boehmite qui est décelée dans les produits obtenus entre 200 et 500°, puis la forme à apparaît.

. ---o8a--- .

Le monohydrate contenu dans les bauxites françaises a été identifié par de LAPPARENT(23) qui a proposé de la nommer boehmite en hommage à BOHM.

HUTTIG et WITTGENSTEIN(10) par la méthode déjà citée ont obtenu pour la valeur de la chaleur de déshydratation :



Comme nous l'avons déjà vu, le domaine de stabilité à l'autoclave de la boehmite en présence d'eau a été déterminé par LAUBENGAYER et WEISZ(7). Il est compris entre 155 et 280°C.

Dans leur étude des bauxites LA LANDE et Mc CARTER (20) ont mis en évidence par analyse thermique différentielle de bauxites françaises à forte teneur en boehmite, un phénomène endothermique analogue à celui observé pour les bauxites renfermant de l'hydrargillite, mais se produisant à température sensiblement plus élevée : 450 à 550°C.

WEISER et MILLIGAN(62) ont étudié la déshydratation isobare de la boehmite qui commence à se dissocier vers 150° et qui, à 450°, conserve encore environ 0,6 molécule d'eau par molécule d'alumine.

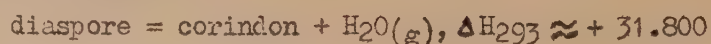
JAYARAMANN (16) a déshydraté, par chauffage de trois heures à température constante, des gels préparés au laboratoire par action de l'ammoniaque sur des solutions de différents sels d'aluminium. Ces gels séchés à 100° ont une composition voisine de 1,5 H<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ils se déshydratent progressivement entre 100 et 500°C. Un échantillon préparé à partir d'aluminate et contenant 2,5 molécules d'eau se conduit différemment. Il se déshydrate aisément vers 200° jusqu'à une teneur de 0,5 molécules d'eau, cette eau restante s'éliminant lentement aux hautes températures.

Les trois échantillons de boehmite étudiés par RUSSEL et COCHRAN (9) proviennent respectivement d'une autoclavation du trihydrate à 200°, d'une fabrication industrielle et d'un gel séché obtenu par action du gaz carbonique sur l'aluminate de sodium. Ce dernier a une surface spécifique importante (340 m<sup>2</sup>/g.) avant toute décomposition. Par application du traitement décrit plus haut, le premier échantillon commence à perdre son eau vers 350°, la presque totalité étant éliminée entre 400 et 500°. Le gel, qui contient un excès d'eau par rapport à la composition théorique du monohydrate, perd cet excès dès 150° et se décompose ensuite de la même manière que l'échantillon cristallisé. La surface du premier croît avec la déshydratation, passe un maximum (120 m<sup>2</sup>/g) entre 500 et 600° puis décroît. La grande surface initiale du gel reste constante jusqu'à 500°, puis décroît. La stabilité de cette surface au chauffage est remarquable. L'évolution structurale de ces échantillons a également été suivie par STUMPF et collaborateurs (22). A partir de 350° ou 400° selon l'échantillon de départ, le monohydrate se transforme en une variété d'alumine anhydre appelée alumine gamma.

Trois échantillons ont été étudiés par THIBON (8), deux ont de grandes différences de dimensions de particules et le troisième est un gel impur mal cristallisé. Ses conclusions diffèrent de celles des auteurs américains en ce qui concerne la filiation des formes anhydres.

==oOo==

Pour la décomposition du diaspre HUTTIG et WITTGENSTEIN (10) donnent la valeur suivante :



LAUBENGAYER et WEISZ (7) ont observé à 450° la transformation du diaspre en corindon.

Les résultats obtenus par HUSSEL et COCHRAN<sup>(9)</sup> sur échantillon de diaspore sont tout à fait comparables à ceux obtenus avec l'échantillon cristallisé de boehmite, mais l'évolution cristalline<sup>(22)</sup> est différente, le diaspore se transformant directement en alumine alpha vers 400°.

THIBON et collaborateurs<sup>(8)</sup> ne disposant pas de diaspore pur ont utilisé une bauxite grecque riche en ce minéral. Ils ont également constaté le passage direct de ce composé en alumine alpha(corindon)par chauffage.

---oOo---

Lorsqu'un traitement thermique a provoqué la dissociation totale d'un des quatre hydrates précédents, ce n'est que dans le cas du diaspore que l'évolution structurale est également achevée par la formation de l'alumine alpha. Avec les trois autres hydrates, il faut en général porter l'échantillon déshydraté de 500 à 700° au-dessus de la température minimum où peut être achevé le départ d'eau, pour atteindre ce terme ultime de l'évolution cristalline. Dans ce vaste intervalle de température, la phase solide présente une organisation cristalline en général assez médiocre, mais suffisante pour que les examens aux rayons X aient montré depuis longtemps des différences importantes avec l'alumine alpha. Jusqu'à ces derniers temps, ces aluminés déshydratés étaient également groupés sous le terme général d'alumine gamma, mais des travaux récents ont précisé les transformations et réorganisations structurales qui se succèdent entre la disparition de la phase boehmite et l'obtention de la phase corindon. Cela a conduit à admettre l'existence de nombreuses variétés d'alumine anhydre, chacune étant désignée par une lettre grecque parfois agrémentée d'indice, dont certaines ont déjà été citées plus haut.

En 1945, JELLINEK et FANCKUCHEN<sup>(24)</sup> ont étudié les conditions de calcination de l'hydrargillite nécessaires pour obtenir une alumine gamma douée d'une bonne activité catalytique. Après un chauffage de 48h. à 800°, il ne leur est pas encore possible de mettre en évidence l'alumine alpha par la diffraction des rayons X, mais il leur semble qu'il s'agit là d'une température limite. Ces auteurs suggèrent, d'autre part, que la croissance des particules et des cristaux est responsable des difficultés auxquelles se heurtent les tentatives faites pour définir la structure de l'alumine gamma.

FRARY (25), Directeur des recherches de l'ALUMINIUM COMPANY OF AMERICA (ALCOA) a fait en 1946, le point des connaissances sur l'alumine anhydre. Il a été le premier à affirmer clairement que l'on a pu distinguer dans ce qui était appelé jusque-là alumine gamma, diverses formes d'alumine de structure différente auxquelles sont attribués les symboles grecs : gamma, delta, thêta et kappa.

JELLITEK et FANCKUCHEN dans un second mémoire(12), décrivent alors les diverses phases résultant du chauffage à différentes températures de l'hydrate obtenu par action de l'ammoniaque sur le nitrate d'aluminium. Ayant eu connaissance des résultats acquis dans les laboratoires de l'ALCOA, ils indiquent que les diagrammes de DEBYE-SCHERRER fournis par leurs échantillons sont analogues à ceux correspondant aux structures identifiées par les chercheurs de l'ALCOA sous les symboles gamma, delta, thêta et alpha. Mais ils sont en désaccord avec ces chercheurs sur plusieurs points. Il ne leur semble pas qu'il y ait de brusques changements de structure et ils estiment que ces structures ne sont pas cubiques.

STUMPF, RUSSELL, NEWSOME et TUCKER(22) ont publié les résultats de leur étude de la structure de chacun des échantillons préparés et examinés par RUSSEL et COCKRAN(9). Ils ont mis ainsi en évidence sept formes cristallines d'alumine anhydre(ou presque anhydre). Ces formes ne sont pas toutes nouvelles pour eux(cf.FRARY), et sont appelés alumine alpha, gamma, delta, éta, thêta, kappa, khi.

THIBON, CHARRIER et TERTIAN(8) ont confronté leurs propres résultats avec ceux publiés par les chercheurs américains. Ils ont mis en évidence cinq des variétés d'alumine anhydre(khi, gamma, éta, thêta et kappa) identifiées par STUMPF et ses collaborateurs, mais également deux formes nouvelles voisines respectivement de celles appelées delta et kappa par les symboles  $\delta_1$  et  $K'$ . Ils sont d'accord avec STUMPF sur la filiation des diverses formes obtenues à partir de la bayérite et du diaspore, mais non sur celle dérivant des évolutions de l'hydrargillite et de la boehmite. Les différentes filiations proposées par ces deux groupes de chercheurs sont données dans le Tableau II.

## - T A B L E A U I I -

FILIATION DES ALUMINES ANHYDRES OBTENUES A PARTIR DES  
QUATRE HYDRATES

| HYDRARGILLITE |        |       | BAYERITE  | BOEHMITE                                                                       |       |       |         | DIASPORE  |
|---------------|--------|-------|-----------|--------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|---------|-----------|
| Boehmite      |        |       | Boehmite  | <div> <div>Gamma</div> <div>Gamma</div> <div>Eta</div> <div>Gamma</div> </div> |       |       |         |           |
| Khi           |        | Khi   |           | Delta                                                                          | Delta | Eta   | Delta 1 |           |
| Gamma         |        |       | Eta       | Thêta                                                                          | Thêta | Thêta |         |           |
|               |        |       | Thêta     | Alpha                                                                          | Alpha | Alpha |         |           |
|               | Kappa' | Eta   | Alpha     |                                                                                |       |       |         | Alpha     |
| Kappa         | Kappa  | Thêta |           |                                                                                |       |       |         |           |
| Thêta         | Alpha  |       |           |                                                                                |       |       |         |           |
| Alpha         |        |       |           |                                                                                |       |       |         |           |
| (1)           | (2)    | (2)   | (1) & (2) | (1)                                                                            | (1)   | (2)   | (2)     | (1) & (2) |

(1) Filiation préconisée par STUMPF et ses Collaborateurs (22)

(2) Filiation préconisée par THIBON et ses Collaborateurs (8).

Dans les publications plus anciennes, se trouvent mentionnées des formes d'alumine plus ou moins anhydre désignées par les mêmes lettres grecques ou par d'autres, mais il semble qu'il s'agisse là que de formes douteuses.

C'est ainsi que l'alumine bêta (26,27,28,29) obtenue par fusion de l'alumine et de l'oxyde de sodium est regardée plutôt comme un aluminat. L'alumine ksi de BARLETT (30) contient du lithium et celle de BELYANKIN (31) semble être une alumine gamma bien cristallisée. VERNEY (32) parle d'une alumine gamma' préparée par oxydation électrolytique de l'aluminium et STEINHEIST (33) appelle alumine epsilon, le solide résultant de l'oxydation à l'air de l'aluminium.



Des quatre états de cristallisation de l'alumine hydratée, l'hydrargillite et la boehmite sont de beaucoup les plus importants, l'un étant le produit industriel du procédé BAYER et l'autre le constituant usuel des gels précipités comme des bauxites françaises. Ils servent aussi de matière première dans la fabrication des alumines adsorbantes et catalytiques. La texture nécessaire au développement des propriétés interfaciales convenant à l'adsorption et à la catalyse donne toute son importance à une étude détaillée des évolutions de composition chimique, de structure et de texture conduisant aux solides possédant ces propriétés.

Notre souci primordial a été d'établir le bilan du traitement déshydratant à chaque instant. Pour une réaction aussi simple qu'une déshydratation conduisant au composé  $Al_2O_3$  d'une stabilité chimique parfaite, la thermogravimétrie est la méthode la plus précise et la plus commode.

L'étude des textures par les méthodes déjà mises en oeuvre au laboratoire (34,35) a été complétée de manière extrêmement efficace par les examens cristallographiques faits par H. IMELIK. Ce n'est que grâce à cette aide précieuse que les conclusions importantes ont été dégagées du présent travail.

Dans un premier chapitre nous décrivons les matières premières et les méthodes expérimentales utilisées. Le second chapitre est réservé aux résultats obtenus dans l'étude de l'évolution de l'hydrargillite, et le troisième à ceux sur la décomposition du gel de boehmite. Un dernier chapitre est consacré aux conclusions qui se dégagent de ces études.

Il nous faut d'abord souligner l'importance du concours que nous a apporté M. Boris IMELIK, Chargé de recherches du C.N.R.S. au laboratoire de Chimie Générale de la SORBONNE, en se chargeant des examens aux rayons X de nos échantillons, et nous l'en remercions bien vivement, ainsi que Messieurs les Professeurs PASCAL et LAFFITE qui ont mis à notre disposition les appareillages et cadres techniques de leur laboratoire.

Les recherches exposées dans ce mémoire ont été effectuées au laboratoire de Chimie Industrielle de l'Université de LYON. Nous tenons à exprimer notre profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur PRETTE,

sous la direction duquel ces travaux ont été exécutés, pour ses conseils judicieux et la bienveillance qu'il nous a sans cesse témoignée. Nous voulons souligner la part importante qui lui revient dans la critique de nos résultats et dans leur interprétation.

Nous adressons tous nos remerciements à Messieurs les Professeurs COLONGE et PARIS pour l'honneur qu'ils nous ont fait en acceptant de faire partie de notre jury.

L'aide de nos camarades de laboratoire nous a été précieuse en maintes occasions et il nous est agréable de leur dire à tous ici notre amicale gratitude. Il nous faut souligner particulièrement le rôle de MM. TEICHNER et SANLAVILLE qui nous ont familiarisé avec les techniques d'études de texture, ainsi que le concours particulièrement efficace de M. PERRIN.

Ce travail a pu être mené à bien grâce à l'appui matériel de la Société d'Electro Chimie, d'Electro Métallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine, et nous sommes heureux d'exprimer notre sincère gratitude à la Direction Générale de cette Société ainsi qu'au Centre Régional de LYON, et tout particulièrement à Monsieur LONG qui nous a orienté vers les problèmes de la recherche.

Nos remerciements s'adressent également à Monsieur le Directeur et à Messieurs les Ingénieurs de l'Usine de LA BARASSE, pour les nombreuses indications qu'ils nous ont fournies et l'attention qu'ils ont prêtée à notre travail.





## - CHAPITRE I -

### - : TECHNIQUES EXPERIMENTALES : -



Comme nous l'avons vu précédemment, la décomposition des hydrates d'alumine et ses conséquences sur la texture et la structure du solide en résultant, ont été étudiées par la mise en oeuvre simultanée de la thermogravimétrie, de la méthode de mesure des surfaces par adsorption d'azote à  $-195^{\circ}$ , de déterminations de densités absolues et apparentes permettant de décrire la porosité et des techniques cristallographiques faisant appel aux rayons X (méthode de DEBYE-SCHERRER et diffusion aux petits angles).

La thermogravimétrie fait appel à des appareils bien connus et d'un emploi trop courant pour exiger plus qu'une brève mention si nous n'avions constaté la nécessité d'apporter d'importantes modifications aux méthodes courantes d'utilisation de cette technique pour aboutir à des résultats plus précis et plus complets. Les études de texture ont exigé la mise au point de dispositifs qui seront brièvement décrits. Par contre, nous nous limiterons dans ce qui suit, à rappeler les résultats essentiels qui ont été obtenus par M. HELIK dans ses examens de nos échantillons aux rayons X et qui font l'objet d'un autre mémoire<sup>(36)</sup>.

Etant donné l'importance de la matière première choisie pour l'étude de la déshydratation, il nous faut donner au préalable, quelques détails sur les deux hydrates d'alumine ayant servi de point de départ à notre travail.

#### MATIERES PREMIERES

Notre étude devait nécessairement accorder une égale importance aux deux états d'hydratation de la molécule  $Al_2O_3$  et il était

logique de concentrer nos efforts sur les variétés cristallines les plus courantes, l'hydrargillite et la boehmite. Le choix de nos échantillons de ces deux substances a été guidé par le double souci de travailler sur des comprimés aussi purs que possible et d'utiliser des produits comparables à ceux quotidiennement élaborés et traités dans les techniques industrielles. Les conseils et l'aide des spécialistes de la Société d'Electro Chimie (Usine de LA BARASSE) nous ont grandement facilité la tâche dans ce domaine.

L'hydrargillite étudiée au Chapitre II est un produit préparé à l'échelle industrielle par le procédé BAYER<sup>(6)</sup>. C'est un solide bien cristallisé dont la perte au feu (déterminée par calcination à l'air en creuset de platine à 900°C. durant 3 heures dans un four chauffé électriquement) est de 34,8 %, ce qui correspond, aux erreurs de mesure près, à la composition théorique  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3 \text{H}_2\text{O}$  (34,7 %  $\text{H}_2\text{O}$ ). Il n'est pas hygroscopique.

La boehmite examinée au chapitre III est obtenue sous forme de gel par action à chaud (90-95°) d'une solution concentrée d'acide minéral fort (par exemple :  $\text{HNO}_3$ ,  $d = 1,32$ ) sur une solution d'aluminate de sodium titrant 10 à 15 g.  $\text{Al}^{+++}/\text{l}$ . L'acide est progressivement versé dans la solution jusqu'à neutralité. Le gel est séparé et lavé à froid au filtre-pressé. Afin de favoriser l'obtention d'un gel de grande porosité, la solution d'aluminate est additionnée d'une faible quantité (0,2 - 0,3 %) d'une substance telle que l'amidon ou le tannin <sup>(37)</sup>.

Sauf pour quelques essais préliminaires, le gel lavé est séché à l'étuve à 100° jusqu'à poids constant. Les examens aux rayons X ont établi que ce produit de départ possède la structure cristalline de la boehmite avant même que le séchage ait ramené sa teneur en eau de plus de 80% aux environs de 20%.

Le choix des réactifs et les conditions opératoires ne permettent pas d'aboutir à un hydrate rigoureusement pur. Le produit calciné à 900° pour chasser toute l'eau, a la composition moyenne suivante :

|                           |        |             |
|---------------------------|--------|-------------|
| - $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\geq$ | 99 %        |
| - $\text{Na}_2\text{O}$   | $\leq$ | 1 %         |
| - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |        | 0,1 - 0,2 % |
| - $\text{SiO}_2$          | $\leq$ | 0,1 %       |
| - $\text{TiO}_2$          | $\leq$ | 0,05 %      |

### TECHNIQUES THERMOGRAVIMÉTRIQUES

De nombreuses raisons nous ont imposé d'utiliser la thermogravimétrie dans des conditions peu habituelles. Tout d'abord, il nous a fallu tenir compte du fait que l'un de nos hydrates de départ est déjà, comme tout gel minéral, un adsorbant puissant de la vapeur d'eau et que les produits de déshydratation plus ou moins complète de nos deux matières premières le sont également. Il était donc indispensable d'être à chaque instant capable d'établir une distinction très nette entre l'eau d'adsorption et l'eau d'hydratation. Il fallait également, avant toute mesure de surface et de densité, débarrasser chaque échantillon de l'eau adsorbée susceptible de remplir les pores et de fausser ainsi la mesure. Cela se fait par une désorption sous vide poussé, généralement au-dessus de la température ordinaire. Mais ce traitement ne doit pas modifier l'état d'hydratation de l'échantillon d'alumine en cours d'examen.

Les travaux de TEICHNER <sup>(34)</sup> sur le même problème de désorption non déshydratante nous ont utilement guidé dans la recherche des conditions de désorption de nos échantillons. Comme lui, nous avons opéré des traitements prolongés sous vide jusqu'à poids constant à des températures croissantes.

La technique thermogravimétrique la plus usuelle consiste à enregistrer la courbe de variation de poids en fonction de la température, la vitesse d'échauffement étant maintenue constante. Les vitesses habituellement choisies (1 à 5°/min.) minimisent manifestement les effets possibles de températures modérées. Aussi, dans ces conditions, les évolutions sont-elles brutales donc plus aisément décelées sur les enregistrements. Mais il n'est pas possible d'estimer sur de telles courbes le terme ultime d'une évolution se produisant à vitesse limitée, pas plus que de distinguer nettement deux processus débutant à des températures peu éloignées l'une de l'autre. C'est ce qu'avait déjà constaté TEICHNER (l.c.)

et guidé ses efforts en vue d'établir la distinction entre l'eau de constitution et l'eau d'adsorption de composés à structure lamellaire et de gels de silice.

Les produits de déshydratation incomplète des hydrates d'aluminium sont des adsorbants et des catalyseurs. Ils doivent ces propriétés à une texture poreuse développée qu'une déshydratation brutale, telle qu'on la réalise dans un traitement thermique à forte vitesse d'échauffement, risque de détruire ou tout au moins de diminuer en favorisant les réorganisations dans le solide.

Toutes ces raisons nous ont imposé d'utiliser la thermogravimétrie de la manière suivante. Un échantillon de la matière première est placé dans une enceinte thermostatique dont la température est, pour cette première mesure, à peine supérieure à la température ambiante. L'enregistrement de la courbe poids-temps nous révèle l'instant où la perte de poids éventuellement observée n'a plus qu'une vitesse pratiquement nulle. La température de l'enceinte s'est alors élevée de quelques 20 à 30° et une seconde courbe poids-temps enregistrée. Ces expériences sont répétées jusqu'à ce que leur effet global sur le poids de l'échantillon initial soit identique à la déshydratation complète définie par la perte au feu.

Sur la base de cette série d'enregistrements, il est alors possible de tracer, en fonction de la température, la courbe de déshydratation de la matière première qui traduit, pour chaque température, l'effet maximum de cette variable. Nous avons ainsi réalisé, par paliers successifs et rapprochés de température, la thermogravimétrie à vitesse infiniment lente de montée de température. Les résultats numériques des chapitres suivants montrent ce qu'il faut entendre par vitesse infiniment lente.

De plus, une partie de nos essais a été conduite, non à la pression ordinaire comme il est d'usage, mais sous un vide assez poussé ( $10^{-3}$  mm). TEICHNER (34) a montré que l'emploi de ce vide est indispensable à la différentiation des eaux adsorbées et combinées de nombreux hydrates. C'est aussi le cas de notre gel. Il était intéressant d'autre part, de voir dans quelle mesure l'abaissement de pression peut influencer sur la décomposition de combinaisons définies et sur la texture des produits de cette

dissociation.

Les expériences conduites à la pression ordinaire ont été le plus souvent réalisées avec une thermobalance directement inspirée du dispositif original de GUICHARD<sup>(38)</sup>. L'appareil de mesure et une balance LONGUE à amortissement d'une charge maxima de 200g. et d'une sensibilité de 1/5 à 1/10 mg. Un micromètre couvrant 200 mg. facilite beaucoup la construction des courbes poids-temps. Le four entourant l'échantillon suspendu sous un des plateaux dans un panier de nickel, est balayé par un lent courant d'azote pur et sec.

Quelques expériences de comparaison ont été faites avec une thermobalance CHEVILLARD en température linéairement croissante.

Pour l'étude des pertes de poids sous vide, deux dispositifs ont été utilisés :

- 1) La méthode des pesées discontinues d'une ampoule soumise durant des temps donnés à l'action simultanée du vide et d'une température choisie. Les ampoules utilisées sont celles-là même qui servent aux mesures de surface par adsorption d'azote (voir fig.1).
- 2) L'enregistrement continu de la variation de poids au moyen de la thermobalance sous vide à commande électrique construite au laboratoire <sup>(39)</sup> est inspirée de celle décrite par GREGG<sup>(40)</sup>. Rappelons seulement que les variations de poids sont compensées par l'action, sur un noyau de fer doux, d'un champ magnétique dont l'intensité est commandée par deux cellules photoélectriques qu'excite alternativement un spot lumineux réfléchi par un miroir solidaire du fléau de la balance.

### MESURES DES SURFACES SPECIFIQUES

Parmi les méthodes de détermination des surfaces spécifiques nous avons choisi l'adsorption d'azote à la température normale d'ébullition de cet élément, méthode préconisée par BRUNAUER, EMMETT et TELLER <sup>(41)</sup> pour les solides pulvérulents et poreux. TEICHNER<sup>(34)</sup> a été le premier à la

mettre en oeuvre en FRANCE et nous lui devons notre initiation à cette technique.

La mesure de surface repose sur la détermination de l'isotherme d'adsorption d'azote. Comme il est souvent difficile de définir sur cette isotherme le point correspondant au volume  $v_m$  de gaz nécessaire pour recouvrir toute la surface de l'échantillon d'une seule couche de molécules, BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une équation visant à exprimer l'isotherme et permettant de calculer  $v_m$  :

$$(1) \quad v = \frac{v_m \quad cx}{(1-x) (1-x+cx)}$$

dans laquelle :

$v$  est le volume adsorbé à la pression relative  $x(x=p/p_0)$  et  $c$  une constante liée aux chaleurs d'adsorption et de liquéfaction de l'azote.

Pour obtenir  $v_m$  le plus commodément, il est de règle d'utiliser la transformation linéaire de l'expression précédente :

$$(1') \quad \frac{x}{v \cdot (1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{x \cdot (c-1)}{v_m c}$$

Pour presque tout solide, l'expérience vérifie l'expression précédente aux pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35, mais généralement pas au-delà. Comme la couche unimoléculaire d'adsorbat se forme dans cet intervalle, il n'est pas utile de recourir à d'autres isothermes qui traduisent mieux les résultats expérimentaux aux pressions relatives assez élevées, comme celle de HARKINS et JURA<sup>(42)</sup> ou de HUTTIG<sup>(43)</sup>.

Il suffit d'exprimer  $v_m$  en nombre de molécules d'azote pour calculer la surface totale de l'échantillon utilisé comme adsorbant en multipliant ce nombre par l'aire de la section moyenne de la molécule d'azote à l'état adsorbé. A la température normale d'ébullition de l'azote liquide ( $-195^\circ$ ), cette aire est de  $16,2 \text{ \AA}^2$  (44). Le quotient de la surface totale de l'échantillon par son poids donne la surface spécifique.

#### APPAREILLAGE

La figure 1 donne le schéma de l'appareil que nous avons utilisé et qui a été mis au point à notre laboratoire par COTTIN<sup>(45)</sup>. Il

est entièrement en verre et fixé sur une armature métallique montée sur une table basse accessible de tous côtés. Il se compose de trois parties :

1°) Le groupe de pompes à vide est constitué par une pompe à palettes  $P_1$  et une pompe à vapeur de mercure  $P_2$  entre lesquelles un ballon V de 6 litres constitue un volant permettant une marche intermittente de la pompe à palettes. Le vide est mesuré au moyen d'une jauge de Mc LEOD J.

2°) Ce groupe est relié aux appareils d'adsorption et aux organes de désorption. Ceux-ci permettent d'évacuer tout gaz et vapeur de la surface d'un échantillon avant de procéder à l'adsorption d'azote. L'ampoule A contenant le solide est alors placée dans le four électrique F dont la température est réglée par un thermomètre à contact entre 20 et 300°C. et par un pyromètre CHEVINARD à dilatation au-delà. Grâce à l'ajutage rodé  $a_1$ , l'ampoule est reliée au vide par l'intermédiaire d'un piège P à anhydride phosphorique.

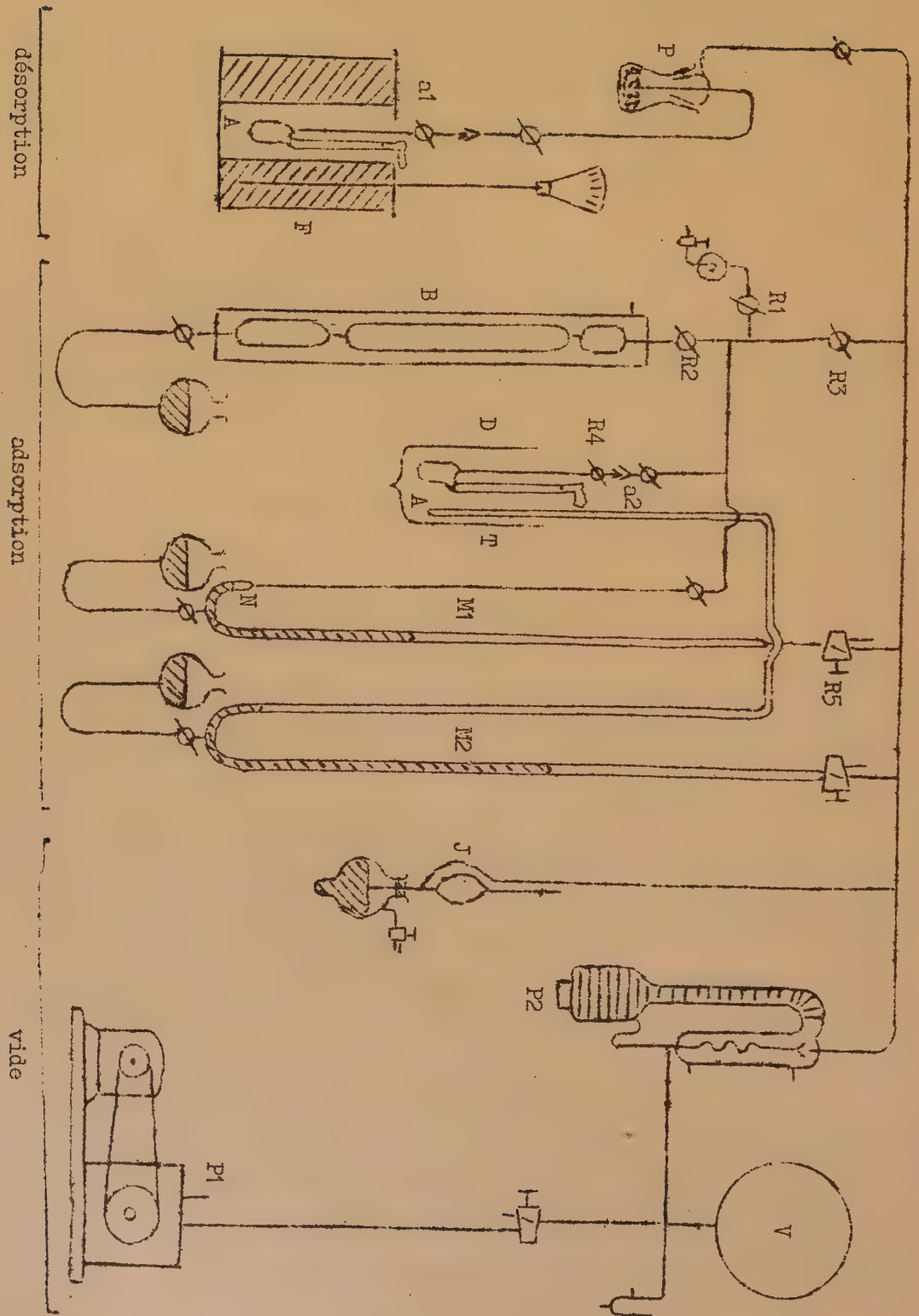
3°) L'appareillage d'adsorption proprement dit, est essentiellement constitué par la burette contenant le gaz à adsorber, l'ampoule d'adsorption immergée dans le cryostat à azote liquide, le manomètre et le thermomètre à vapeur d'oxygène.

La burette B a une capacité globale de 150 cm<sup>3</sup>. Elle n'est pas constituée par un tube cylindrique gradué mais par trois boules de capacités différentes reliées entre elles par des capillaires portant un trait de jauge. Le volume de chaque boule est déterminé par pesée du mercure qu'elle contient entre les deux traits de jauge. La burette est entourée d'une jaquette où est envoyé un courant d'eau pompé d'un thermostat.

L'ampoule d'adsorption A est plongée dans le vase de DEWAR D contenant l'azote liquide. Elle est munie d'un tube latéral servant à introduire le solide. Comme le rodage graissé fermant ce tube ne doit pas plonger dans l'azote liquide, le bouchon qui le ferme, est prolongé par un tube à fond fermé de manière à réduire l'espace mort.

La température du cryostat est mesurée au moyen d'un

Figure 1



thermomètre à oxygène. Le tube T plongé dans le DEWAR et la branche de gauche du manomètre  $M_2$  sont remplis d'oxygène pur qui se liquéfie dès que l'azote liquide est versé dans le cryostat. Au moyen d'un cathétomètre, la pression de vapeur de l'oxygène liquide est mesurée au dixième de millimètre. Le diagramme  $p - T$  de l'oxygène donné par STOCK(47) permet d'en déduire la température constante de l'essai d'adsorption. Il en est de même de la pression d'azote lue sur  $M_1$  où le niveau du mercure est toujours ramené à un repère N dans la branche gauche.

L'azote utilisé pour l'adsorption est un gaz comprimé très pur fabriqué par la Société de l'Air Liquide pour l'industrie du nylon. Il titre 99,98 %  $N_2$ . Les mesures de volume mort des ampoules contenant les échantillons sont faites à l'hélium. Ce gaz, à 98,5 % est de provenance américaine.

#### MODE OPERATOIRE

Un volume d'azote connu sous une pression mesurée grâce à  $M_1$ , est isolé dans le volume  $V_b$  d'une ou plusieurs boules de la burette B et le volume  $V_r$  de tubulures capillaires délimité par les robinets  $R_1, R_2, R_3, R_4$  et le repère N de  $M_1$ . Par l'ouverture de  $R_4$ , une fraction de ce volume d'azote est détendue dans l'ampoule préalablement vidée.  $R_2$  est alors fermé, on attend l'équilibre d'adsorption et mesure la pression correspondante. L'ampoule est à nouveau isolée,  $R_4$  ouvert et la pression mesurée dans  $V_b + V_r$  fournit immédiatement la quantité de gaz introduits dans A.

Ces opérations sont répétées un certain nombre de fois de manière à amener la pression d'équilibre lors de la dernière adsorption jusqu'au voisinage immédiat de la pression de vapeur saturante de l'azote.

Une expérience préliminaire avec de l'hélium a permis de connaître le volume de l'ampoule laissé libre par l'échantillon. Il n'y a donc aucune difficulté à calculer les volumes  $v$  adsorbés sous chaque pression d'équilibre et à tracer l'isotherme correspondante. Il faut cependant tenir compte du fait que dans l'ampoule maintenue à  $-195^\circ$  l'azote non adsorbé n'obéit pas à la loi des gaz parfaits. Nous avons appliqué à ce volume  $v_a$  la formule de correction donnée par ELLIOT et BRUNAUER (46) :

$$(2) \quad v_a \left( 1 + 0,05 \frac{P_e}{760} \right)$$

$P_e$  étant la pression atmosphérique du moment.

#### DETERMINATION DE LA POROSITE

Les solides dotés d'une surface spécifique très importante sont presque toujours poreux. Leurs propriétés d'interface dépendent essentiellement du volume et des dimensions caractéristiques (diamètre moyen) de ces pores. Lorsqu'elle est du type IV de la classification BRUNAUER, l'isotherme d'adsorption d'azote permet de calculer avec précision ces caractéristiques de la porosité. Mais les isothermes obtenues dans notre travail sont, soit du type I (pseudo-isotherme de LANGMUIR) (cf.fig.77), soit du type II (cf.fig.15). Il nous a donc fallu avoir recours aux méthodes densimétriques et mesurer la densité de nos échantillons dans deux fluides le mercure et l'hélium.

Les très petites molécules d'hélium pénètrent dans tous les pores et ne sauraient être adsorbées chimiquement, à la température de 25°C. utilisée pour ces mesures, elles ne sont pas plus adsorbées physiquement en raison de la très faible température critique de ce gaz. L'hélium constitue donc le fluide densimétrique le mieux adapté aux mesures de densité des solides poreux.

Le mercure fournit une densité apparente du solide. La pénétration de ce liquide dans des pores étroits est en effet très difficile. D'après WASHBURN (48), elle est, pour des capillaires cylindriques de rayon  $r$ , régie par la loi :

$$(3) \quad p.r = - 2 \sigma \cos. \theta$$

où  $p$  est la pression supportée par le mercure

$\sigma$  la tension superficielle de cet élément et

$\theta$  l'angle de contact du mercure et du solide.

Malgré l'incertitude régnant au sujet de la valeur exacte de cet angle de contact, des travaux expérimentaux très complets (49) ont conduit les principaux utilisateurs de la méthode à admettre que, sous la

pression absolue de 1140 mm, le mercure pénètre dans tous les pores de diamètre supérieur ou égal à 5 microns. Afin d'éviter une trop grande complication d'appareillage nous avons effectué les mesures sous une pression légèrement variable avec le volume de l'échantillon, mais toujours voisine de la valeur précédente (limites extrêmes 1100-1200 mm).

Connaissant les densités dans le mercure et dans l'hélium, il est alors facile de calculer, par unité de masse du solide examiné, le volume  $V_p$  de pores dont le "diamètre" est inférieur à 5 microns :

$$(4) \quad V_p = \frac{I}{d_{Hg}} - \frac{I}{d_{He}} \quad (\text{cm}^3/\text{g.})$$

La seconde caractéristique de la texture est le "taux de porosité" :

$$(5) \quad \tau_p = \frac{d_{He} - d_{Hg}}{d_{He}}$$

Pour les solides très poreux, la surface spécifique  $S_g$  est à peine supérieure à la surface totale des pores (surface interne). Dans l'hypothèse où ces pores seraient des cylindres et possèderaient tous le même rayon  $r$ , un calcul élémentaire permet, comme l'ont montré EMETT et de WITT (50), d'obtenir cette grandeur au moyen de la formule :

$$(6) \quad r = \frac{2V_p}{S_g}$$

La même formule caractérise la distance séparant deux parois de pores délimités par deux surfaces planes parallèles. Sans vouloir pour cela préjuger de la forme des pores dans nos échantillons, nous appliquerons dans ce qui suit la formule (5) et, faute d'un terme mieux approprié appellerons  $r$  "rayon moyen des pores".

#### DENSIMETRE A MERCURE

Nous avons utilisé deux densimètres à mercure. Le premier, construit par SALANVILLE<sup>(35)</sup>, exige environ 10g. de substance. Nous avons construit le second afin de pouvoir opérer sur 1g. environ de solide. Les deux appareils sont inspirés de celui réalisé par JUHOLA et WIG<sup>(51)</sup>; nous ne décrirons que l'un d'entre eux, le "microdensimètre".

Il est représenté schématiquement sur la figure 2. Une microburette de  $5\text{cm}^3$  graduée en  $0,01\text{ cm}^3$  est munie à son extrémité inférieure d'un robinet en T,  $R_1$  qui permet de la relier d'une part à la contre-burette V, d'autre part l'ampoule A contenant la substance et d'un volume de  $4\text{cm}^3$  environ (volume bien jaugé), comme de relier ces deux organes en isolant la burette. Au haut de celle-ci un second robinet  $R_2$  met l'appareil en communication avec l'air ou un groupe de pompes à vide.

Deux mesures effectuées, l'une avec l'ampoule vide, l'autre avec la même ampoule contenant un poids connu de la substance à étudier, fournissent le volume apparent de l'échantillon. Chacune de ces mesures comporte les opérations suivantes. L'ampoule A est ajustée par son rodage à l'appareil dans lequel le vide est fait par  $R_2$ ,  $R_1$  étant fermé. Après réalisation d'un vide poussé assurant la désorption complète de l'échantillon, une manœuvre convenable de  $R_1$  assure le remplissage de la burette par le mercure jusqu'au niveau supérieur de la graduation. Une nouvelle manœuvre de  $R_1$  provoque l'écoulement dans l'ampoule A d'une partie du mercure de la microburette. La pression atmosphérique est alors rétablie dans l'appareil par  $R_2$ . La lecture des deux volumes de mercure introduits successivement dans l'ampoule d'abord vide puis garnie de substance, donne immédiatement le volume apparent servant à calculer la densité  $d_{Hg}$  nécessaire aux calculs de porosité.

#### DENSITE A HELIUM

L'emploi de l'hélium comme fluide densimétrique s'est très rapidement généralisé au cours de ces dernières années et de nombreux appareils (52,53,54,55) ont été décrits durant cette période. Celui que PERRIN et nous avons réalisé, est inspiré du montage de SCHUMB et RITTNER (56) qui permet d'opérer sur de petits échantillons.

Il est représenté sur la figure 3. La substance est placée dans l'ampoule A d'un volume de 1 à  $2\text{cm}^3$  s'adaptant par un rodage aux canalisations capillaires. Celles-ci relient l'ampoule à une boule V d'à peu près le même volume. Ce volume V est délimité par deux traits de jauge a et b sur les capillaires et soigneusement taré. La partie inférieure de V est raccordée à la branche de gauche d'un manomètre capillaire M ( $d = 1,5\text{ mm}$ ) à mercure dont la branche de droite mesure 250 cm. Le vase de

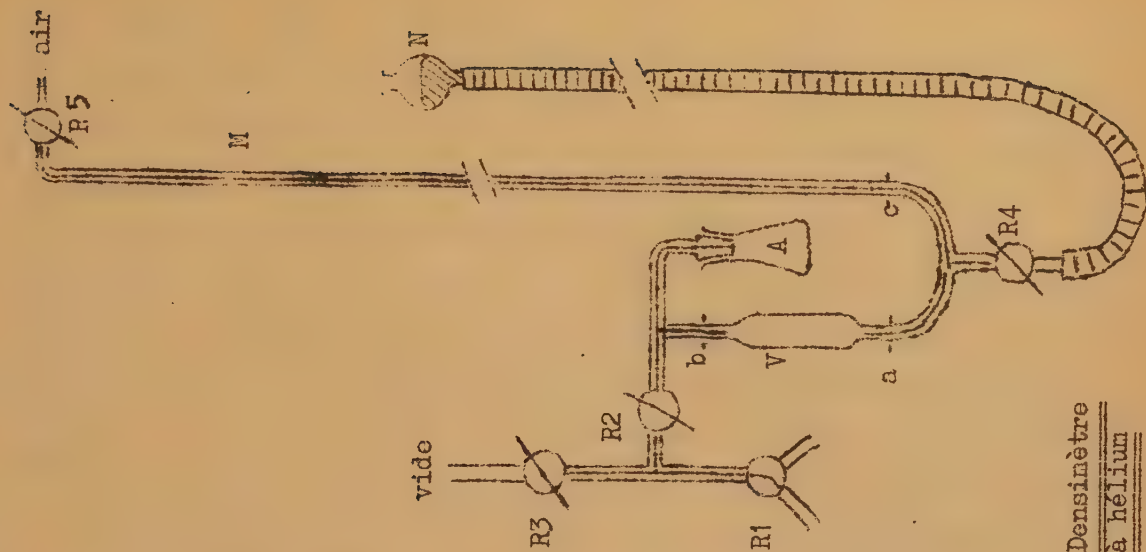


Figure 3 - Densimètre à hélium

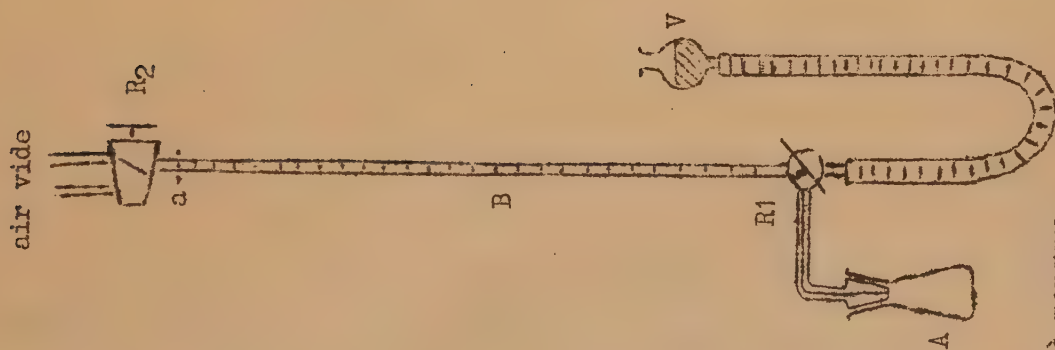


Figure 2 - Densimètre à mercure

niveau N permet de remplir H et V de mercure comme d'évacuer ce fluide.

Le principe de la méthode consiste à mesurer l'augmentation de pression nécessaire pour diminuer du volume V le volume d'hélium remplissant sous la pression atmosphérique ce volume, les capillaires et l'ampoule A. Une mesure préalable avec l'ampoule vide permet d'étalonner le dispositif.

Le mode opératoire est le suivant : L'ampoule contenant un poids connu de substance est fixée sur l'appareil dans lequel le vide est fait par R<sub>3</sub> après avoir évacué le mercure de V et H par R<sub>4</sub>. L'hélium est ensuite introduit par R<sub>1</sub>/à R<sub>5</sub> afin d'assurer l'égalité de pression avec l'extérieur. Le niveau du mercure dans H est alors ajusté à la hauteur commune des deux repères a et c. R<sub>2</sub> est alors fermé et le vase de niveau soulevé jusqu'à ce que le mercure affleure le repère b au haut de V. Le manomètre M, muni d'une échelle graduée en millimètres indique la surpression nécessaire.

Si V' et V'' sont les volumes d'hélium contenus dans l'espace délimité par R<sub>2</sub>, le niveau b et l'ampoule vide puis partiellement remplie par un échantillon de masse M, si p, p' et p'' représentent la pression atmosphérique et les pressions finales nécessaires pour remplir V de mercure dans les deux compressions, la loi de MARIOTTE nous donne :

$$V' = V \frac{p}{p' - p} \qquad V'' = V \frac{p}{p'' - p}$$

et la densité absolue de l'échantillon est immédiatement fournie par l'expression :

$$(6) \quad d_{\text{He}} = \frac{M}{V' - V''}$$

La précision de cette méthode est, selon SCHUMB et RITTNER (l.c.) de l'ordre de 0,1 à 0,5% pour des solides peu poreux. Il nous semble que l'erreur relative peut atteindre 3 à 5% quand l'échantillon examiné est très poreux.

•-----oo888oo-----•

/\* - et durant quelques minutes, un lent courant de ce gaz circule de R<sub>1</sub>

## - CHAPITRE II -

### - : EVOLUTION DE L'HYDRARGILLITE : -



Dans ce chapitre, consacré à la déshydratation de l'hydrargillite, nous examinerons successivement les résultats mis en lumière par notre étude thermogravimétrique de l'évolution chimique et ceux fournis par l'examen des modifications de texture qu'entraîne, pour le solide, le départ progressif de l'eau qu'il contient. Nous rappellerons ensuite brièvement, les conclusions formulées par M. MELIK à la suite de ses examens cristallographiques de nos échantillons afin de pouvoir confronter les trois évolutions.

#### EVOLUTION CHIMIQUE

A la suite d'essais préliminaires, les températures successives choisies pour le chauffage isotherme de l'hydrargillite soit sous vide, soit à la pression ordinaire, furent :

25, 110, 150, 200, 250, 300, 350, 400 et 500°C.

Il convient, en général, de poursuivre chacun de ces traitements pendant 20 heures environ pour aboutir à un poids sensiblement constant.

Sur la figure 4, sont reproduites quelques unes des courbes de pertes de poids enregistrées au cours des chauffages successifs à température constante. Ces enregistrements suffisent à montrer que l'hydrate de départ ne commence à se décomposer qu'à partir de 100° sous vide et de 150° à la pression atmosphérique. Il faut poursuivre les traitements jusqu'à 400° sous vide et jusqu'à 500° à pression normale pour obtenir une perte de poids totale égale à la perte au feu.

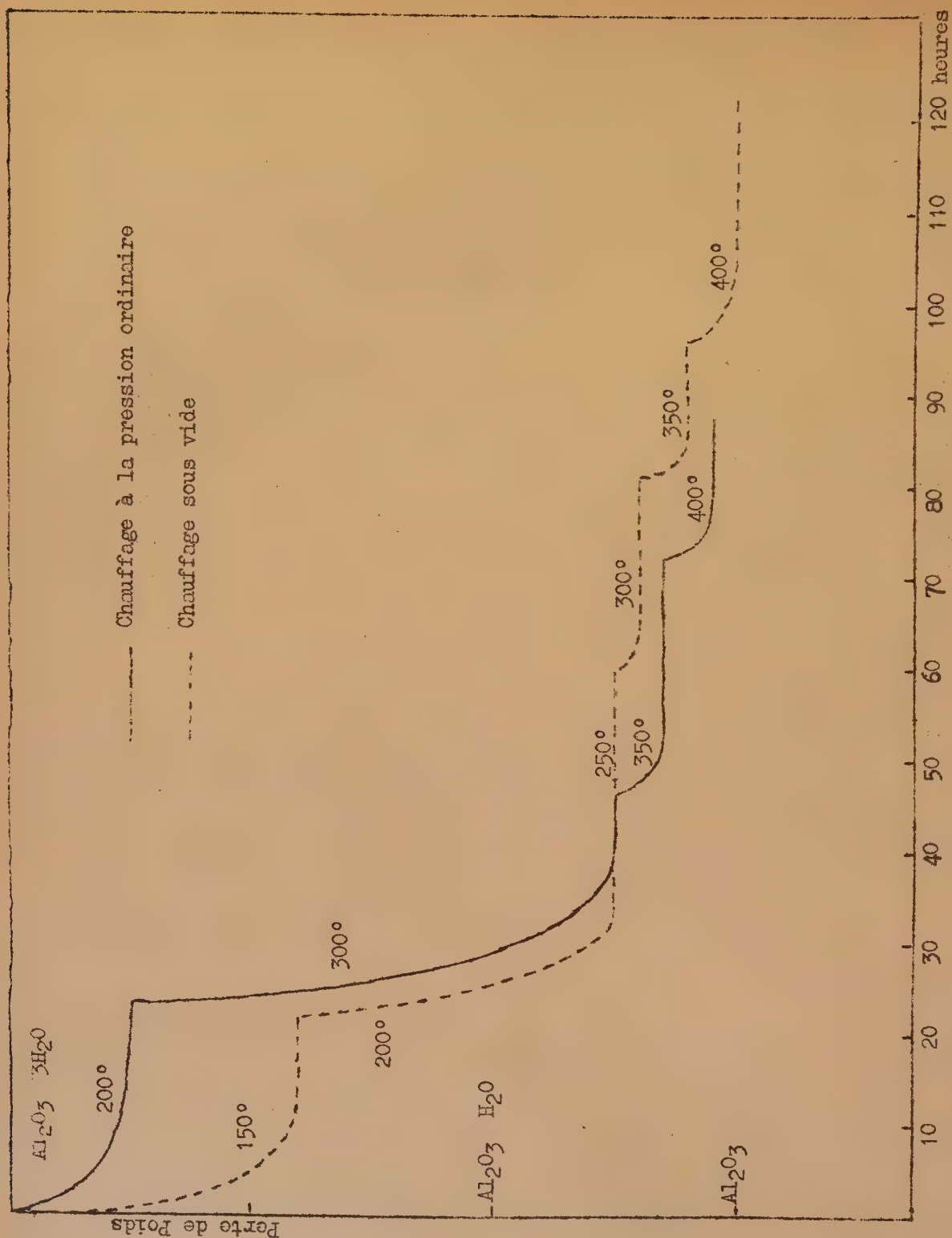


Figure 4 - Pertes de poids successives d'un échantillon d'hydrargillite chauffé à la pression ordinaire et sous vide.

Les enregistrements poids-temps ont permis de construire par points les courbes de déshydratation jusqu'à poids constant en fonction de la température. Ces courbes sont données sur la figure 5 aussi bien pour les traitements sous vide (courbe en trait interrompu) que pour ceux en courant d'azote (courbe en trait continu). A titre de comparaison, la figure 6 reproduit, d'une part une courbe B de perte de poids de la même hydrargillite enregistrée à la thermobalance CHEVENARD à la vitesse constante d'échauffement de  $2,5^{\circ}/\text{min.}$ , d'autre part trois courbes A, A' et A'' publiées par RUSSELL et COCHRAN (9) et traduisant les effets déshydratants d'un seul chauffage isotherme durant 16 heures, une heure ou 5 minutes.

Nos courbes de la figure 5, nettement différentes de celles de la figure 6, appellent de ce fait quelques commentaires. Il est clair tout d'abord que l'emploi du vide facilite la déshydratation mais n'en modifie pas les caractères essentiels. Sous vide comme à la pression atmosphérique, la décomposition se produit en deux temps et comporte une étape intermédiaire ignorée jusqu'ici.

Dès  $100^{\circ}$  sous vide ou  $150^{\circ}$  sous une atmosphère, le trihydrate examiné commence à se décomposer. A condition de poursuivre le traitement assez longtemps, il perd la majeure partie de l'eau qu'il renferme dans un intervalle de température très étroit, moins de  $70^{\circ}$ .

Puis la réaction s'arrête complètement quand la teneur en eau de l'échantillon est tombée aux environs de 8%. Il faut élever la température d'au moins  $75^{\circ}$  sous vide ou de  $80^{\circ}$  à la pression ordinaire pour que la déshydratation recommence. Durant cet arrêt de l'évolution chimique, le solide répond sensiblement à la formule :  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ , comme le montrent les résultats numériques du tableau III.

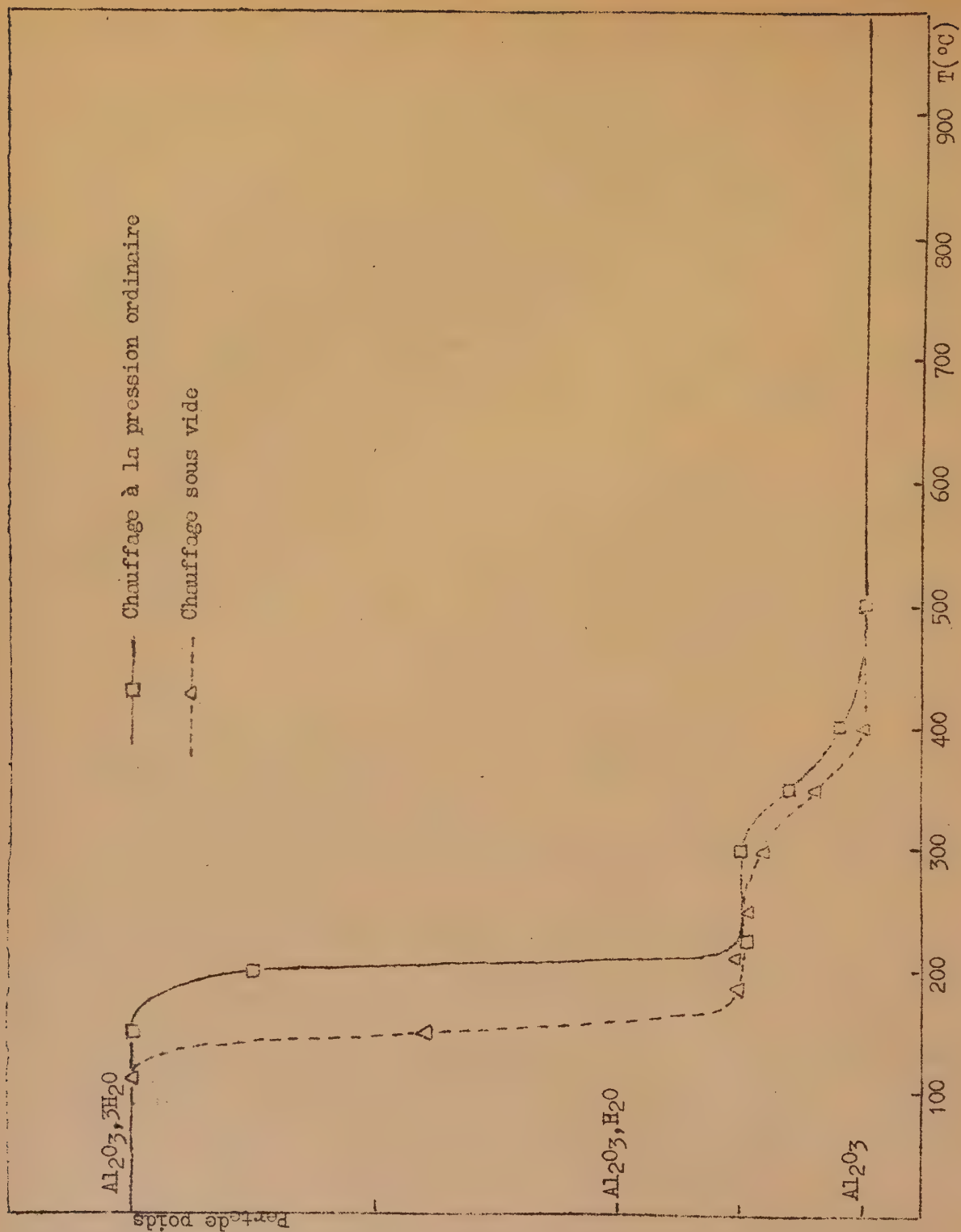


figure 5 - Déshydratation de l'hydrargillite en fonction de la  
température du dernier des chauffages isothermes prolongés  
jusqu'à poids constant

TABLEAU III - ETAT INTERMÉDIAIRE DE LA DESHYDRATATION DE L'HYDRARGILLITE

|                  |                                                       |       |       |       |      |      |
|------------------|-------------------------------------------------------|-------|-------|-------|------|------|
| TRAITEMENT       | Température(°C).                                      | 180   | 210   | 250   | 225  | 300  |
| THERMIQUE        | Pression (mm)...                                      | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 750  | 750  |
| PREALABLE        | Durée (h).....                                        | 35    | 18    | 14    | 150  | 42   |
| TENEUR EN<br>EAU | % .....                                               | 8,25  | 8,69  | 7,95  | 7,95 | 8,40 |
|                  | H <sub>2</sub> O/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 0,51  | 0,54  | 0,49  | 0,49 | 0,52 |

WEISER et MILLIGAN (1c) ont signalé un arrêt presque complet de la déshydratation de l'hydroxyde d'aluminium de composition initiale  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  considéré comme étant de la gibbsite artificielle. Le changement de pente de la courbe représentant la teneur restante en eau à chaque température s'observe vers  $250^\circ$  pour la composition voisine de  $0,5 \text{ H}_2\text{O}$  par  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Au-delà de  $260$  ou de  $300^\circ$  selon la pression, la déshydratation repart et conduit à l'alumine anhydre. Mais ce départ d'eau est très progressif. La déshydratation n'est à peu près complète que vers  $400^\circ$  sous vide et  $500^\circ$  en courant d'azote.

Le passage par la composition chimique  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  correspondant aux deux variétés cristallines la boehmite et diaspore, ne se traduit par aucune anomalie sur les courbes de la figure 5. TAYLOR (21) avait cependant abouti à un solide répondant à cette formule en chauffant de l'hydrargillite durant 7 heures à  $225^\circ$  sous la pression atmosphérique. L'examen aux rayons X du produit final lui avait confirmé que ce solide possédait alors la structure boehmite. Nos expériences montrent qu'un chauffage plus prolongé dans les mêmes conditions de température et de pression, aurait permis de pousser plus loin la déshydratation, sensiblement jusqu'à la composition caractéristique du palier de nos courbes. Comme nous le verrons plus loin, la structure cristalline n'en aurait pas moins été toujours identique à celle de la boehmite.

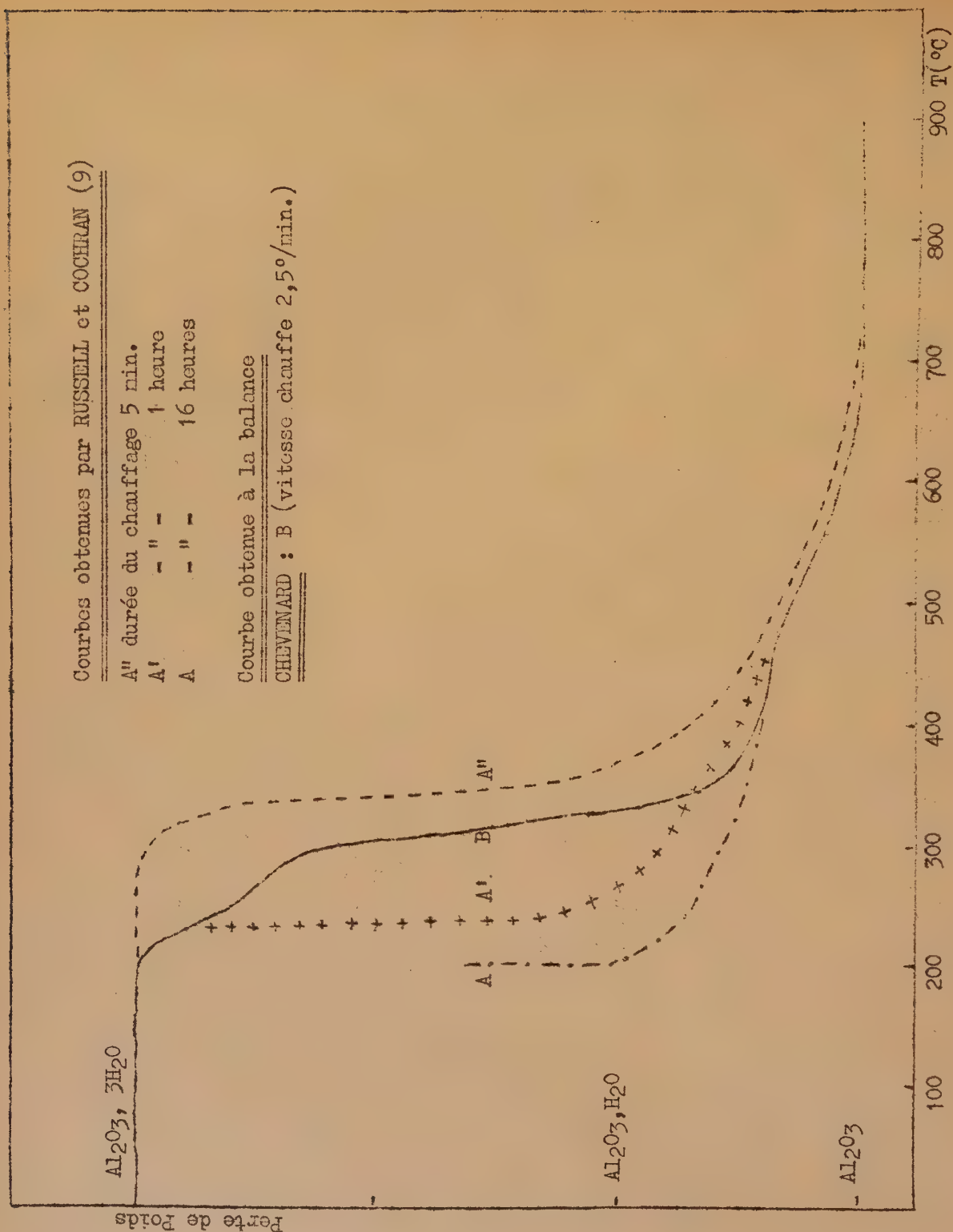


Figure 6 - Thermogravimétrie de la décomposition de l'hydrargillite.

Courbes A : chauffages isothermes de l'hydrate de départ durant des temps limités.

Courbes B : Chauffage de l'échantillon en température linéairement croissante.

Dans le solide correspondant au pseudopalier de la déshydratation de leur gibbsite artificielle, WEISER et MILLIGAN (1c) ont identifié comme seule maille cristalline présente celle de la boehmite. Mais comme nous l'avons vu, l'absence sur leurs courbes isobares de toutes anomalies correspondant à la composition normale de la boehmite  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  a conduit ces auteurs à considérer tout solide déshydraté partiellement par chauffage jusqu'à  $250^\circ$  au moins comme une alumine anhydre retenant l'eau restante par adsorption chimique.

La comparaison des courbes de la figure 5 qui traduisent l'évolution chimique maximum observable à chaque température, avec celles de la figure 6 concernant un traitement très bref à chaque température (courbes A' et A'' de RUSSELL et COCHRAN, courbe B enregistrée à la thermobalance de CHEVENARD) explique clairement pourquoi aucun palier n'avait été obtenu jusqu'ici dans l'étude thermogravimétrique de la déshydratation des trihydrates d'alumine. En chauffage rapide, les courbes de pertes de poids sont décalées presque en tous points d'au moins  $100^\circ$  dans l'échelle des températures. La composition centésimale critique correspondant à une teneur restante de  $0,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  qui caractérise le palier des courbes de la figure 5, n'est de ce fait atteinte qu'à une température nettement supérieure à celle où dans nos expériences, cette composition cesse de demeurer constante. Toutefois, les deux étapes de la déshydratation s'observent encore sur la courbe enregistrée par la balance CHEVENARD. La vitesse de déshydratation diminue très brusquement quand le solide passe par une composition voisine de celle correspondant au palier.

#### EVOLUTION DE TEXTURE

Les échantillons obtenus successivement dans l'étude thermogravimétrique précédente ont fait l'objet de mesures de surface spécifique par adsorption d'azote à  $-195^\circ$  et de détermination de densités absolues à l'hélium. Il ne pouvait être question de mesurer la densité apparente des mêmes échantillons en les immergeant dans le mercure sans risques graves de fausser un examen ultérieur fondé sur des mesures de poids. Mais la connaissance des courbes de déshydratation nous a permis de préparer, par un seul traitement de durée et à température convenable, toute une gamme d'échantillons de composition chimique comprise entre celle

de l'hydrate de départ et l'alumine anhydre. Ce sont les résultats des examens faits sur ces échantillons qui seront rapportés ci-après. Ils concordent parfaitement avec ceux obtenus sur les échantillons thermogravimétriques de même composition.

### Evolution de la surface spécifique

Les valeurs numériques figurant au tableau IV suffisent à traduire les variations considérables de surface de l'hydrargillite au cours de sa déshydratation. Les échantillons examinés ont leur composition chimique définie par leur pourcentage en eau et le nombre  $n$  de molécules d'eau par molécule d'alumine. Le traitement thermique ayant permis d'obtenir cette composition est caractérisé par sa pression (750 ou 0,001 mm.), sa température  $T(^{\circ}\text{C})$  et sa durée  $t$  (minutes). La surface spécifique est rapportée d'une part au gramme de produit actuel, d'autre part d'alumine anhydre.

- TABLEAU IV - SURFACES SPECIFIQUES DES PRODUITS DE -  
DESHYDRATATION DE L'HYDRARGILLITE

| Echantillon |                  |      | Traitement thermique préalable |           |             | Surface spécifique     |                                                  |
|-------------|------------------|------|--------------------------------|-----------|-------------|------------------------|--------------------------------------------------|
| N°          | H <sub>2</sub> O | n    | p<br>m/m                       | T<br>(°C) | t<br>(min.) | m <sup>2</sup> /g.act. | m <sup>2</sup> /g.Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 301         | 34,71            | 3,00 | 750                            | 110       | 720         | 1                      | 1,5                                              |
| 302         | 28,86            | 2,30 | -                              | 250       | 1.260       | 47                     | 65                                               |
| 303         | 16,62            | 1,13 | -                              | 300       | 300         | 136                    | 155                                              |
| 304         | 10,14            | 0,64 | -                              | 300       | 1.080       | 290                    | 315                                              |
| 305         | 9,30             | 0,58 | -                              | 300       | 1.440       | 300                    | 320                                              |
| 306         | 2,74             | 0,16 | -                              | 400       | 840         | 250                    | 255                                              |
| 308         | 0                | 0    | -                              | 500       | 1.380       | 170                    | 170                                              |
| 309         | 0                | 0    | -                              | 700       | 1.200       | 90                     | 90                                               |
| 307         | 0                | 0    | -                              | 900       | 180         | 70                     | 70                                               |
| 351         | 31,11            | 2,56 | 0,001                          | 200       | 120         | 3                      | 4                                                |
| 352         | 29,05            | 2,32 | -                              | 200       | 240         | 15                     | 20                                               |
| 353         | 25,49            | 1,94 | -                              | 250       | 150         | 60                     | 75                                               |
| 354         | 18,54            | 1,29 | -                              | 250       | 210         | 165                    | 195                                              |
| 355         | 11,27            | 0,72 | -                              | 250       | 300         | 300                    | 325                                              |
| 356         | 8,69             | 0,54 | -                              | 250       | 420         | 315                    | 335                                              |
| 357         | 8,25             | 0,51 | -                              | 250       | 480         | 310                    | 330                                              |
| 358         | 7,35             | 0,45 | -                              | 300       | 420         | 290                    | 305                                              |
| 359         | 5,35             | 0,32 | -                              | 350       | 180         | 285                    | 305                                              |
| 360         | 1,58             | 0,09 | -                              | 400       | 120         | 275                    | 275                                              |
| 361         | 0                | 0    | -                              | 500       | 1.320       | 190                    | 190                                              |

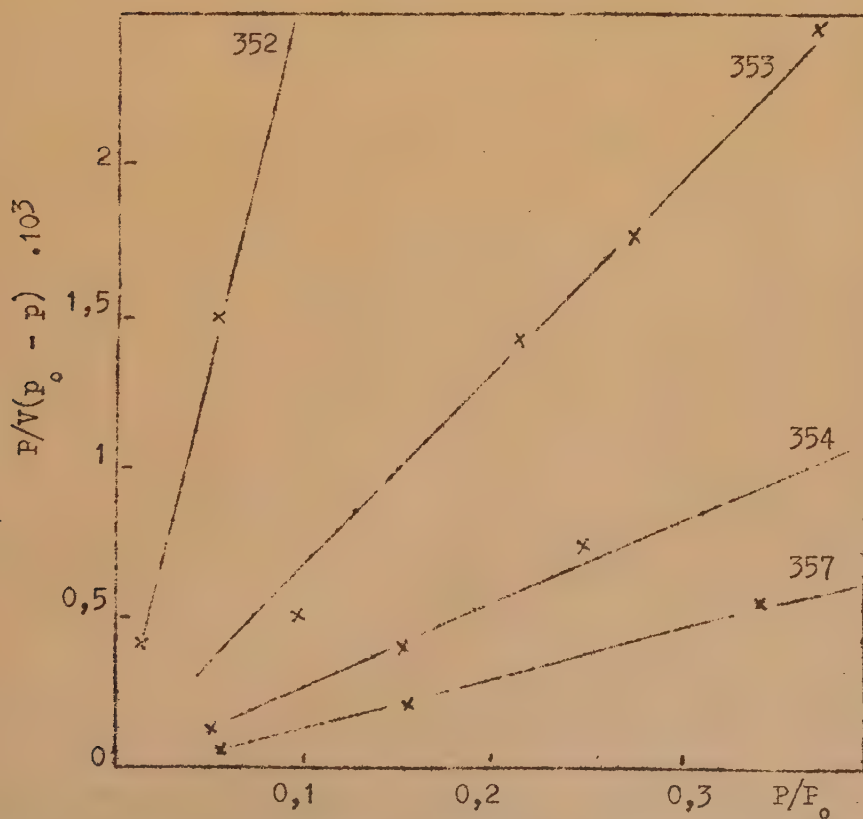
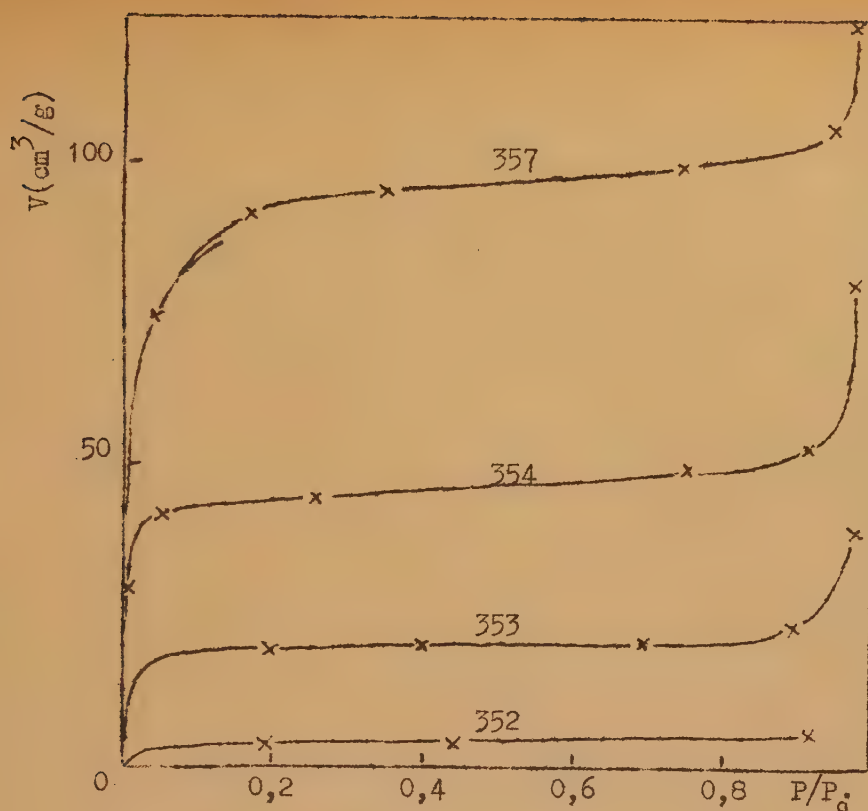


Figure 7 - Isothermes d'adsorption d'azote à  $-195^{\circ}\text{C}$  et leurs transformés linéaires d'après l'équation de BRUNAUER, EMMETT & TELLER.

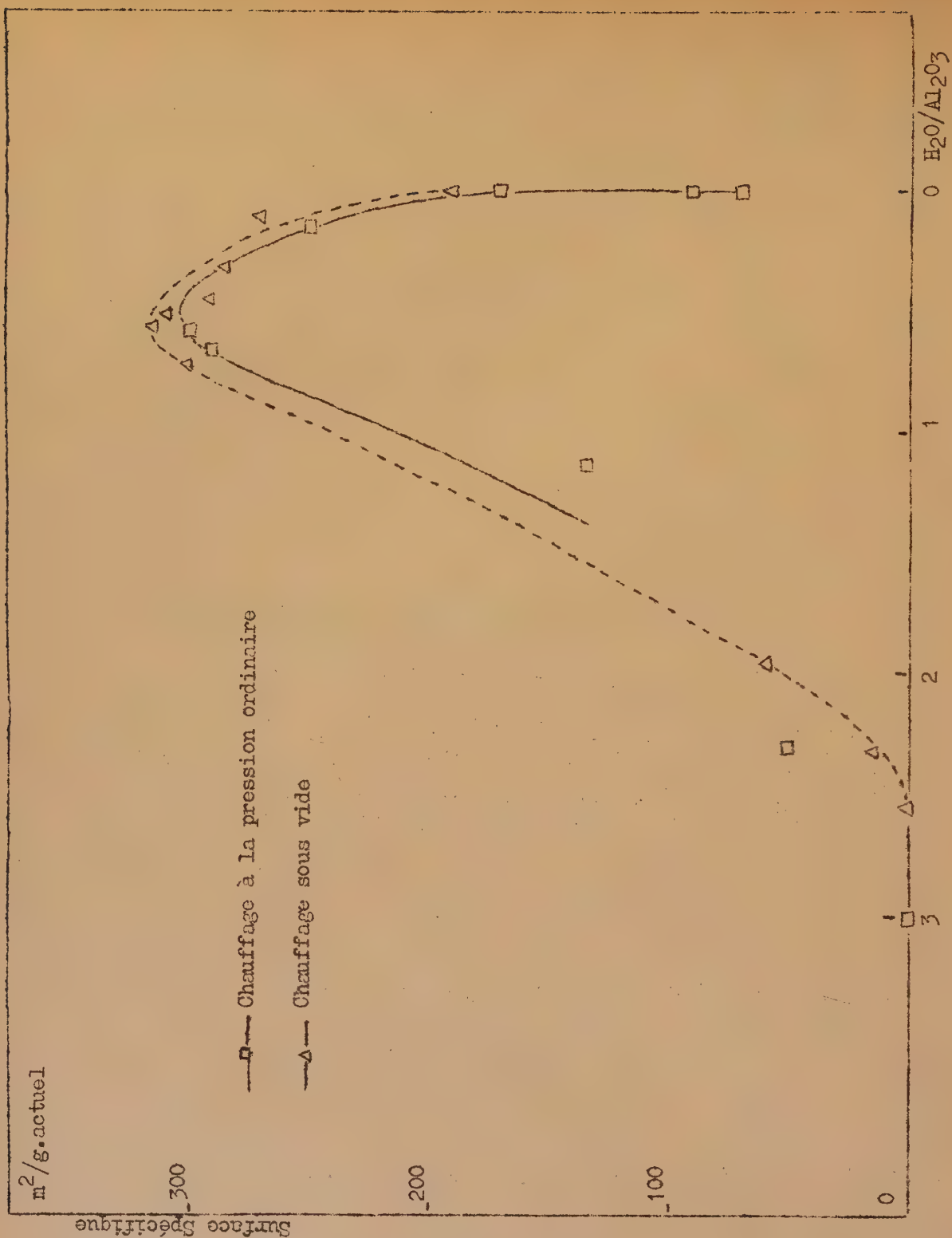


Figure 8 - Variation en fonction de leur teneur en eau de la surface spécifique des échantillons traités sous vide ou à pression ordinaire.

Les isothermes d'adsorption d'azote à  $-195^{\circ}$  sont toutes du type I de la classification de BRUNAUER (57) (pseudo-isotherme de LANGMUIR). Les diagrammes de la figure 7 reproduisent quelques unes de ces courbes et de leurs transformées linéaires servant au calcul des surfaces. Les numéros portés sur chaque courbe ou droite sont ceux des échantillons correspondants du tableau IV.

Les courbes exprimant la variation en fonction de leur teneur en eau, de la surface spécifique des échantillons traités sous vide ou en courant d'azote, sont données par la figure 8. Le trihydrate bien cristallisé constituant le solide initial, ne possède aucune texture poreuse. Sa surface spécifique, celle des petits cristaux est très faible, de l'ordre du mètre carré au gramme, à la limite du domaine d'investigation de la méthode d'adsorption (\*).

Dès que le traitement thermique commence à provoquer le départ d'eau, la surface augmente et cela de plus en plus rapidement au fur et à mesure que s'achève la première étape de la déshydratation. L'effet est sensiblement le même, que le traitement ait lieu à 0,001 ou 750 mm. de pression, bien que le vide donne toujours des solides à surface un peu plus grande.

Mais le fait principal est que la surface spécifique atteint sa valeur maximum quand s'achève la première étape de la décomposition et que le solide est parvenu à la composition critique  $2Al_2O_3, H_2O$ . Elle diminue ensuite lentement quand la déshydratation reprend et s'achève.

RUSSELL et COCHRAN (9) ont mesuré les surfaces spécifiques d'échantillons obtenus par déshydratation partielle de l'hydrargillite par chauffage à une température donnée pendant une heure.

Ils ont publié la courbe des variations de surface comme celle des pertes de poids de ces échantillons en fonction de la température choisie pour leur dissociation. A l'aide de ces données il nous était facile

---

(\*) Il convient d'écarter toute ambiguïté sur ce qu'on entend par "grande surface spécifique". Ce sont déjà des cristaux très petits qui sont responsables d'une surface spécifique de quelques  $m^2/g$ . Mais lorsqu'un solide doit agir par son interface, il lui faut posséder une surface bien plus grande, en général plus de  $100 m^2/g$ ., parfois jusqu'à  $600, 800 m^2/g$ . ou même plus.

d'exprimer leurs résultats dans les coordonnées de la figure 8. Leurs points expérimentaux se superposent aux nôtres, malgré les différences assez importantes entre leur traitement déshydratant et le nôtre toujours effectué à température plus basse mais pendant beaucoup plus longtemps(cf.tableau IV). Cela suffit à établir que la surface d'un solide obtenu par déshydratation partielle de l'hydrargillite dépend avant tout autre, de sa teneur restante en eau et que les conditions choisies pour la décomposition importent peu.

Nous avons également tracé la courbe de variation de la surface spécifique en fonction de la température de chauffage sous vide jusqu'à poids sensiblement constant(figure 9). Cette courbe doit être comparée à la courbe thermogravimétrique correspondante de la figure 5. A partir de 100°C, température où commence sous vide le départ de l'eau de constitution du trihydrate, la surface augmente très brutalement avec la température jusque vers 180°. Ce développement est évidemment en relation avec l'importante évolution chimique qui se produit et s'achève dans le même intervalle de température. Le palier de la courbe de la figure 9 correspond à l'arrêt de la déshydratation que traduit le palier de la courbe correspondante de la figure 5. Durant l'arrêt de la déshydratation, le solide ne subit donc aucune modification texturale importante qui se traduirait inévitablement par une variation de surface spécifique et dont il faudrait rechercher la cause (frittage, recristallisation, transformation de phase, etc..). La diminution ultérieure de surface va de pair avec le départ de l'eau restante aux températures plus élevées, mais elle se poursuit longtemps après le départ de l'eau, puisque cette surface est encore de 70 m<sup>2</sup>/g. pour l'alumine évidemment anhydre résultant d'un chauffage de trois heures à 900°.

La courbe représentant de la même manière, les variations de surface des échantillons traités à la pression atmosphérique, en fonction de la température de décomposition jusqu'à poids constant, est tout à fait semblable à celle de la figure 9, comme celle publiée par RUSSELL et COCHRAN<sup>(9)</sup>.

#### Evolution de la porosité

Les échantillons ayant servi aux mesures de surface spécifique ont tous fait l'objet d'une étude de porosité par détermination

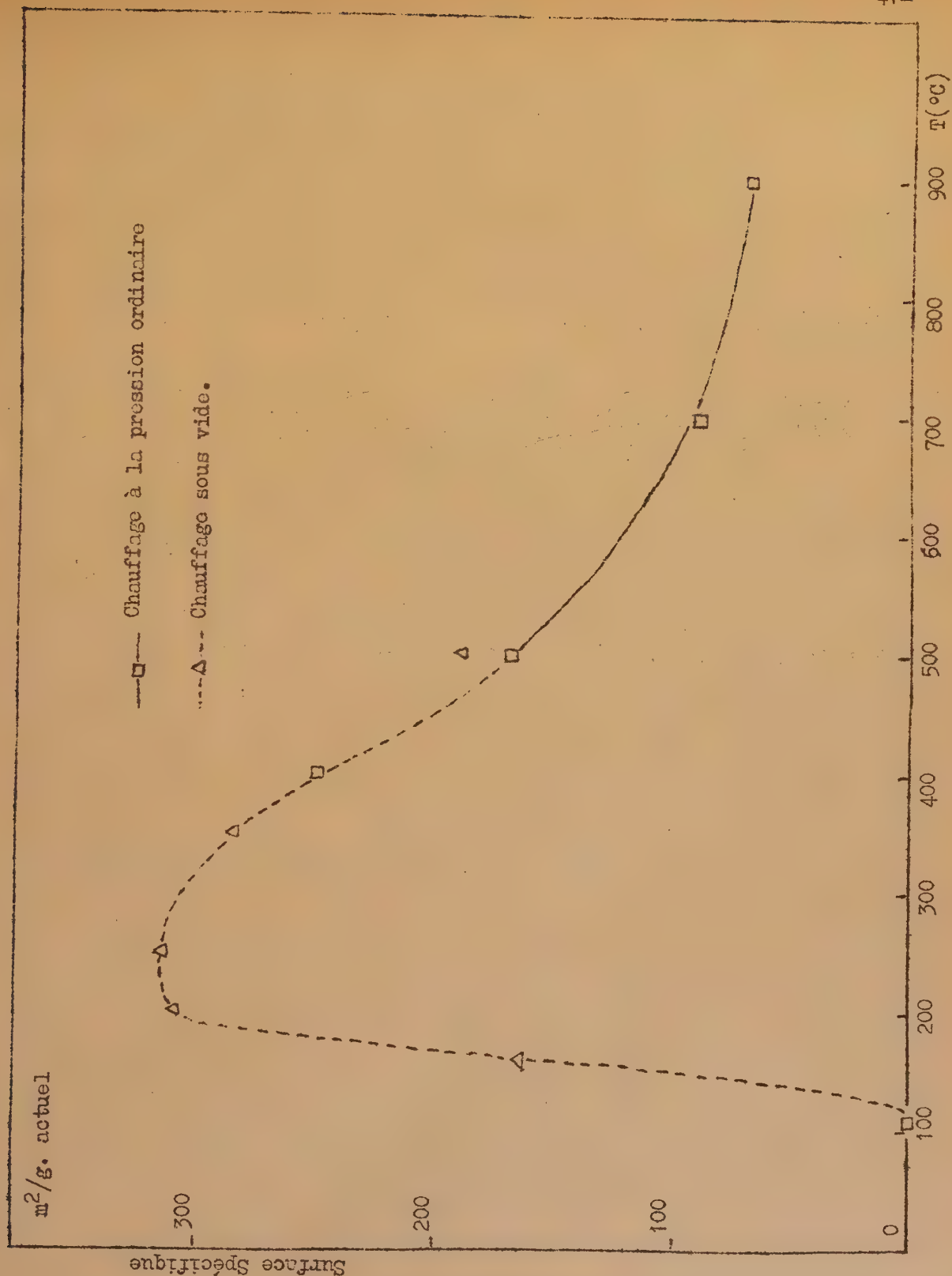


Figure 9 - Variation de la surface spécifique en fonction de la  
température de chauffage (jusqu'à 500°C) puis à pression  
atmosphérique entre 500 et 900°.

de leur densité dans l'hélium et de leur densité apparente dans le mercure. Les résultats de ces mesures sont mentionnées dans le tableau V, où sont rappelées les conditions du traitement thermique préalable comme ses conséquences sur la composition chimique. En plus des deux densités, ce tableau donne, pour chaque échantillon, le volume des pores par gramme, le taux de porosité et le "rayon-moyen" des pores. Ces données numériques ont permis de construire les courbes des figures 10 et 11 qui traduisent les variations de chacune de ces grandeurs caractéristiques de la porosité en fonction du degré de déshydratation.

- TABLEAU V - CARACTERISTIQUE DE POROSITE DES PRODUITS -  
DE DESHYDRATATION DE L'HYDRARGILLITE

| Echantillon |      | Traitement préalable |           |            | Caractéristiques de porosité |      |                             |      |                       |
|-------------|------|----------------------|-----------|------------|------------------------------|------|-----------------------------|------|-----------------------|
| N°          | n    | p<br>(mm)            | T<br>(°C) | t<br>(min) | Densités                     |      | Vp<br>(cm <sup>3</sup> /g.) | Tp   | r<br>( $\text{\AA}$ ) |
|             |      |                      |           |            | dHe                          | dHg  |                             |      |                       |
| 301         | 3,0  | 750                  | 110       | 720        | 2,38                         | 2,25 | -                           | -    | -                     |
| 302         | 2,30 | 750                  | 250       | 1260       | 2,38                         | 1,75 | 0,15                        | 0,27 | 64                    |
| 303         | 1,13 | 750                  | 300       | 300        | 2,52                         | 1,52 | 0,26                        | 0,40 | 39                    |
| 304         | 0,64 | 750                  | 300       | 1080       | 2,69                         | 1,56 | 0,27                        | 0,42 | 18                    |
| 305         | 0,58 | 750                  | 300       | 1440       | 2,69                         | 1,70 | 0,22                        | 0,37 | 15                    |
| 306         | 0,16 | 750                  | 400       | 840        | 2,85                         | 1,78 | 0,21                        | 0,38 | 17                    |
| 309         | 0    | 750                  | 700       | 1200       | 3,21                         | 1,85 | 0,24                        | 0,42 | 43                    |
| 307         | 0    | 750                  | 900       | 180        | 3,32                         | 2,11 | 0,17                        | 0,37 | 50                    |
| 351         | 2,50 | 0,001                | 200       | 120        | 2,40                         | 1,91 | -                           | -    | -                     |
| 352         | 2,32 | -                    | 200       | 240        | 2,35                         | 1,85 | 0,12                        | 0,49 | 153                   |
| 353         | 1,94 | -                    | 250       | 150        | 2,41                         | 1,68 | 0,18                        | 0,30 | 60                    |
| 354         | 1,29 | -                    | 250       | 210        | 2,25                         | 1,58 | 0,24                        | 0,38 | 29                    |
| 355         | 0,72 | -                    | 250       | 300        | 2,64                         | 1,60 | 0,25                        | 0,40 | 17                    |
| 357         | 0,51 | -                    | 250       | 480        | 2,74                         | 1,55 | 0,28                        | 0,47 | 18                    |
| 358         | 0,45 | -                    | 300       | 420        | 2,81                         | 1,61 | 0,27                        | 0,43 | 18                    |
| 359         | 0,32 | -                    | 350       | 180        | 2,80                         | 1,62 | 0,26                        | 0,42 | 18                    |
| 361         | 0    | -                    | 500       | 1320       | 3,18                         | 1,95 | 0,19                        | 0,38 | 20                    |

La densité absolue de l'hydrargillite est de 2,423. Les valeurs déterminées ici dans l'hélium (2,38) et dans le mercure (2,25) définissent l'erreur inhérente à chaque méthode utilisée.

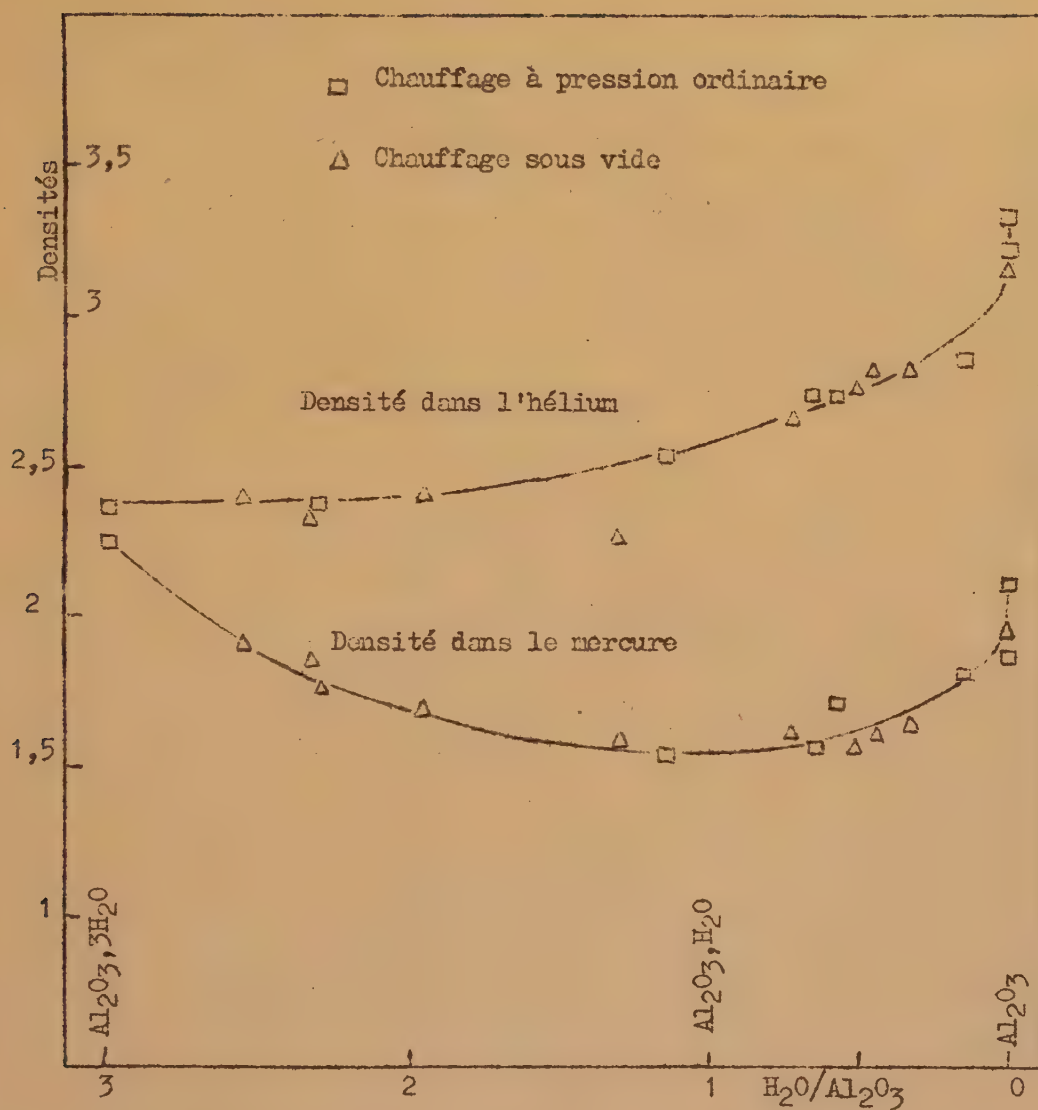
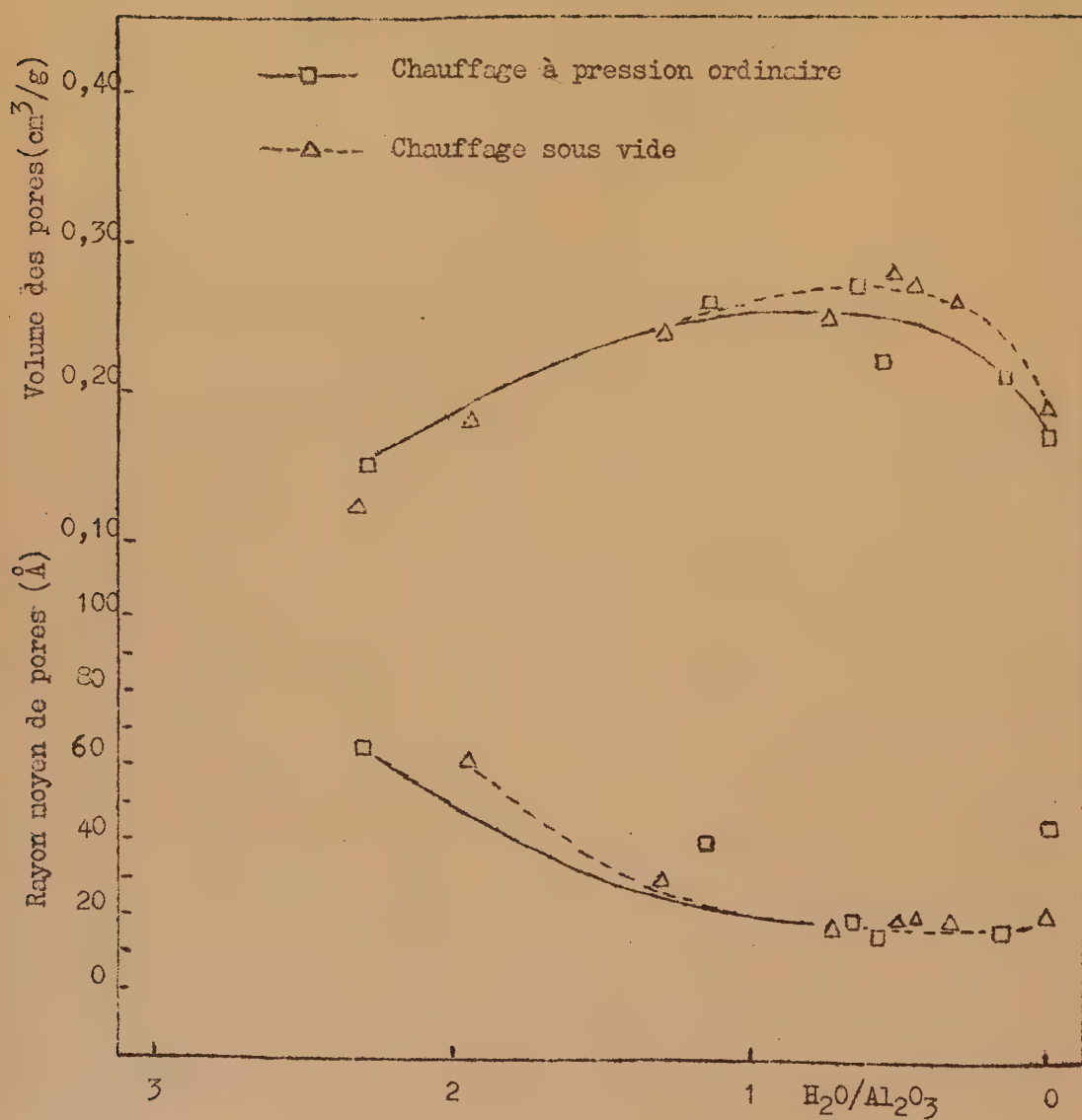


Figure 10 - Variation des densités dans l'hélium et dans le mercure en fonction de la teneur en eau.



- Figure 11 - Variation du volume des pores et du rayon moyen en fonction de la teneur en eau.

La densité dans l'hélium demeure pratiquement constante pendant la majeure partie de la déshydratation et ce n'est que durant la seconde étape de cette décomposition, c'est à dire quand l'échantillon contient moins de  $0,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , qu'elle commence à croître. Elle continue évidemment à le faire après achèvement de la déshydratation, si le traitement thermique est poursuivi plus longtemps ou à température plus élevée.

Par contre la densité dans le mercure diminue d'abord rapidement de près de 40 % au début de la déshydratation, atteint bientôt une valeur minimum sensiblement constante quand l'échantillon contient de 1,5 à  $0,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et commence elle aussi à augmenter au-delà, mais de manière très limitée jusqu'au terme de la décomposition.

Le volume de pores augmente très progressivement jusqu'à atteindre une valeur de l'ordre de  $0,25$  à  $0,30 \text{ cm}^3/\text{g.}$ , c'est à dire, puisque la densité absolue est de l'ordre de 2,5 que les pores ont un volume presque égal à celui de l'unité de masse qui les renferme. Ce maximum s'observe pour une teneur en eau comprise entre 1 et  $0,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Pour une déshydratation plus poussée, le volume de pores commence à diminuer lentement.

Il convient de ne pas attacher une signification précise aux valeurs calculées pour le rayon moyen de pores d'échantillons peu déshydratés. Ceux-ci ont une surface spécifique encore faible, une texture poreuse peu développée. Il en résulte que les trois méthodes mises en oeuvre donnent alors des indications moins précises que pour une substance à forte porosité. Toutes les erreurs s'accumulent pour rendre très incertain ce rayon moyen.

L'attention doit donc se concentrer sur les dimensions moyennes de pores d'échantillons titrant au plus  $1,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Dans ce domaine, les produits de déshydratation partielle ont une texture poreuse sensiblement indépendante de la quantité d'eau restante, avec une légère tendance au rétrécissement des pores. Comme le laissait prévoir la forme des isothermes d'adsorption d'azote (isothermes du type I ou pseudo-isothermes de LANGMUIR), les produits de déshydratation partielle ou presque totale de l'hydrargillite se rangent dans la catégorie des solides microporeux (pores de dimensions "moyenne" nettement inférieure à  $50 \text{ \AA}$ ).

# EVOLUTION DE STRUCTURE

Les examens aux rayons X effectués par M. IJELIK ont révélé la nature des phases solides présentes dans chacun des échantillons soumis préalablement aux études de texture. Le tableau VI résume les conclusions de ce chercheur.

TABLEAU VI - STRUCTURES (déterminées par diffraction  
des rayons X par M. IJELIK) DES PRODUITS DE DESHYDRATATION DE  
L'HYDRARGILLITE

| Echantillons |      | s t r u c t u r e s                          |
|--------------|------|----------------------------------------------|
| N°           | n    |                                              |
| 301          | 3,00 | Hydrargillite                                |
| 302          | 2,30 | Hydrargillite et boehmite                    |
| 303          | 1,13 | Hydrargillite et boehmite                    |
| 303 ter      | 0,89 | Hydrargillite et boehmite                    |
| 303 bis      | 0,78 | Boehmite                                     |
| 304          | 0,64 | Boehmite                                     |
| 306          | 0,16 | Boehmite et alumine anhydre non identifiable |
| 308          | 0    | Alumine gamma de TERTIAN (63)                |
| 309          | 0    | Alumine gamma de TERTIAN (63)                |
| 351          | 2,56 | Hydrargillite                                |
| 352          | 2,32 | Hydrargillite et boehmite                    |
| 355 bis      | 0,88 | Hydrargillite et boehmite                    |
| 356          | 0,54 | Boehmite                                     |
| 357          | 0,51 | Boehmite                                     |
| 358          | 0,45 | Boehmite                                     |
| 359          | 0,32 | Boehmite et alumine anhydre non identifiable |
| 361          | 0    | Alumine gamma de TERTIAN (63)                |

Le produit de départ, comme il fallait s'y attendre, est uniquement constitué par de l'hydrargillite. Que la déshydratation soit réalisée sous vide ou à la pression ordinaire, une décomposition très limitée (échantillon n°302 et 352) fait apparaître aux côtés de la phase initiale une seconde phase solide aisément identifiée comme étant celle de

la boehmite. La mesure des densités relatives des raies dues à chacune des deux phases cristallines permet d'estimer les proportions relatives des deux constituants. En attribuant à ceux-ci leur formule chimique habituelle ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ ), la teneur en eau du mélange se calcule immédiatement. Elle est de 2,3 pour l'échantillon n°302 et de 2,5 pour le n°352, en parfait accord avec les résultats fournis par la perte au feu (2,30 et 2,32  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

Mais dès que la déshydratation est plus importante, cet accord n'existe plus. L'échantillon n°303 par exemple, ne titre plus que 1,13  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Il ne contient donc qu'un excès très limité d'eau par rapport à la formule habituelle de la boehmite. Cependant, sur son diagramme de diffraction X, les raies de l'hydrargillite demeurent assez intenses et conduisent à estimer que la phase cristalline gardant encore l'organisation du produit de départ représente environ 35% de l'ensemble. Si les deux phases avaient leur composition normale, la teneur en eau devrait être de 1,70  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Quand la déshydratation dépasse le stade  $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  et tend vers la composition caractéristique du palier des courbes de la figure 5, les diagrammes de diffraction X révèlent la disparition progressive quoique très lente des raies de l'hydrargillite, mais aucune phase nouvelle n'apparaît à côté de la phase boehmite dont les raies sont toujours plus intenses. Les échantillons correspondant à ce palier et titrant de 0,49 à 0,58  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , sont encore dans ce cas. L'un d'entre eux (n°357) a encore sur son diagramme deux raies qu'il est impossible d'attribuer ni à la boehmite ni à aucune des phases de l'alumine anhydre, alors qu'elles concordent très bien avec deux raies de l'hydrargillite.

Sur tous les diagrammes correspondant à cette première étape de la déshydratation, les raies données par la phase boehmite sont très nettes. C'est la preuve que les cristallites élémentaires responsables des phénomènes de diffraction sont relativement gros. Leur diamètre moyen doit être de l'ordre du micron.

Ce n'est que pour des échantillons titrant nettement moins de 0,5  $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  et obtenus par chauffage assez prolongé à une température supérieure à celle de l'extrémité du palier de la courbe thermogravimétrique

correspondante, donc pour des échantillons qui commencent à subir la seconde étape de la déshydratation, que le diagramme de la boehmite s'affaiblit et fait progressivement place à celui de l'un des premiers états de l'alumine pratiquement anhydre. Cette nouvelle phase présente beaucoup d'analogies avec l'alumine gamma telle qu'elle a été décrite par TERTIAN (63) mais diffère assez nettement de la variété à laquelle STUMPF et collaborateurs (22) attribuent le même symbole. Cependant les diagrammes obtenus par H. LELIK avec nos échantillons ne concordent pas exactement avec les résultats de TERTIAN. Les équidistances et intensités relatives relevées sur ces diagrammes sont les suivantes :

| Equidistances (Å) | Intensités relatives |
|-------------------|----------------------|
| 5,8               | Très très faible     |
| 4,5               | Faible à moyenne     |
| 2,77              | Moyenne              |
| 2,41              | Moyenne              |
| 2,12              | Variable             |
| 1,99              | Forte                |
| 1,40              | Forte                |

#### CONFRONTATION DES EVOLUTIONS

Il est clair que les quatre méthodes mises en oeuvre pour suivre l'évolution, en fonction de la température, de la composition chimique, de la texture et de la structure de l'hydrargillite au cours de sa déshydratation thermique, conduisent à des conclusions parfaitement concordantes et se complétant mutuellement.

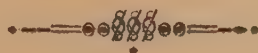
1°) Dans un premier intervalle de température ( $20^{\circ}$  -  $100^{\circ}$  sous vide,  $20$ - $150^{\circ}$  à la pression ordinaire), l'hydrargillite est stable. Sa composition chimique demeure rigoureusement constante et très exactement exprimée par la formule  $\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ . Les cristaux relativement gros (de l'ordre du micron) ne présentent aucune porosité et ont une surface très faible.

2°) Entre  $110^{\circ}$  et  $175^{\circ}$  dans le vide ou  $150$  et  $220^{\circ}$  sous la pression atmosphérique, se produit une déshydratation très importante mais à une vitesse assez faible pour que les chercheurs qui nous ont précédé dans l'étude de ce phénomène, n'en aient pas caractérisé le terme ultime. Celui-ci correspond sensiblement à la composition centésimale  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ .

La décomposition a pour conséquence , durant cette première étape, une augmentation de la surface spécifique et le développement d'une porosité importante. Surface et porosité sont maxima au terme de cette première étape de l'évolution chimique. A la phase hydrargillite se substitue progressivement la phase boehmite en cristaux presque aussi gros que ceux constituant la matière première. L'augmentation progressive de la surface spécifique et la porosité croissante ne sont donc pas la conséquence d'une fragmentation des cristaux d'hydrargillite. La surface doit se développer à l'intérieur des particules élémentaires responsables des phénomènes de diffraction X . La texture microporeuse des produits partiellement déshydratés est en accord avec cette conclusion. Quand la déshydratation s'interrompt, la phase boehmite est la seule identifiable dans le solide répondant alors sensiblement à la formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ .

3°) Dans l'intervalle  $175-250^\circ$  ou  $200-300^\circ$  selon la pression, la composition chimique ne varie plus. Il en est à peu près de même pour la texture poreuse acquise au début de ce palier. La structure cristalline ne change pas plus, c'est toujours celle de la boehmite.

4°) Aux températures plus élevées, la déshydratation progresse à nouveau et est pratiquement achevée par un traitement très prolongé de  $400^\circ$  sous vide et  $500^\circ$  en courant d'azote. La surface spécifique commence à diminuer dès la fin du palier, la densité absolue à croître et la texture poreuse manifeste une tendance très limitée à se resserrer. Mais ces évolutions de texture sont loin d'être achevées au terme de la déshydratation. Simultanément la phase boehmite fait progressivement place à une phase de l'alumine anhydre, l'alumine gamma qui demeure la seule identifiable même dans des produits anhydres résultant de traitements plus brutaux ou plus longs qu'il n'est strictement nécessaire pour parfaire la déshydratation.



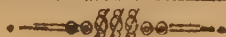


- CHAPITRE III -

---

- : EVOLUTION DU GEL DE BOEHMITE : -

---

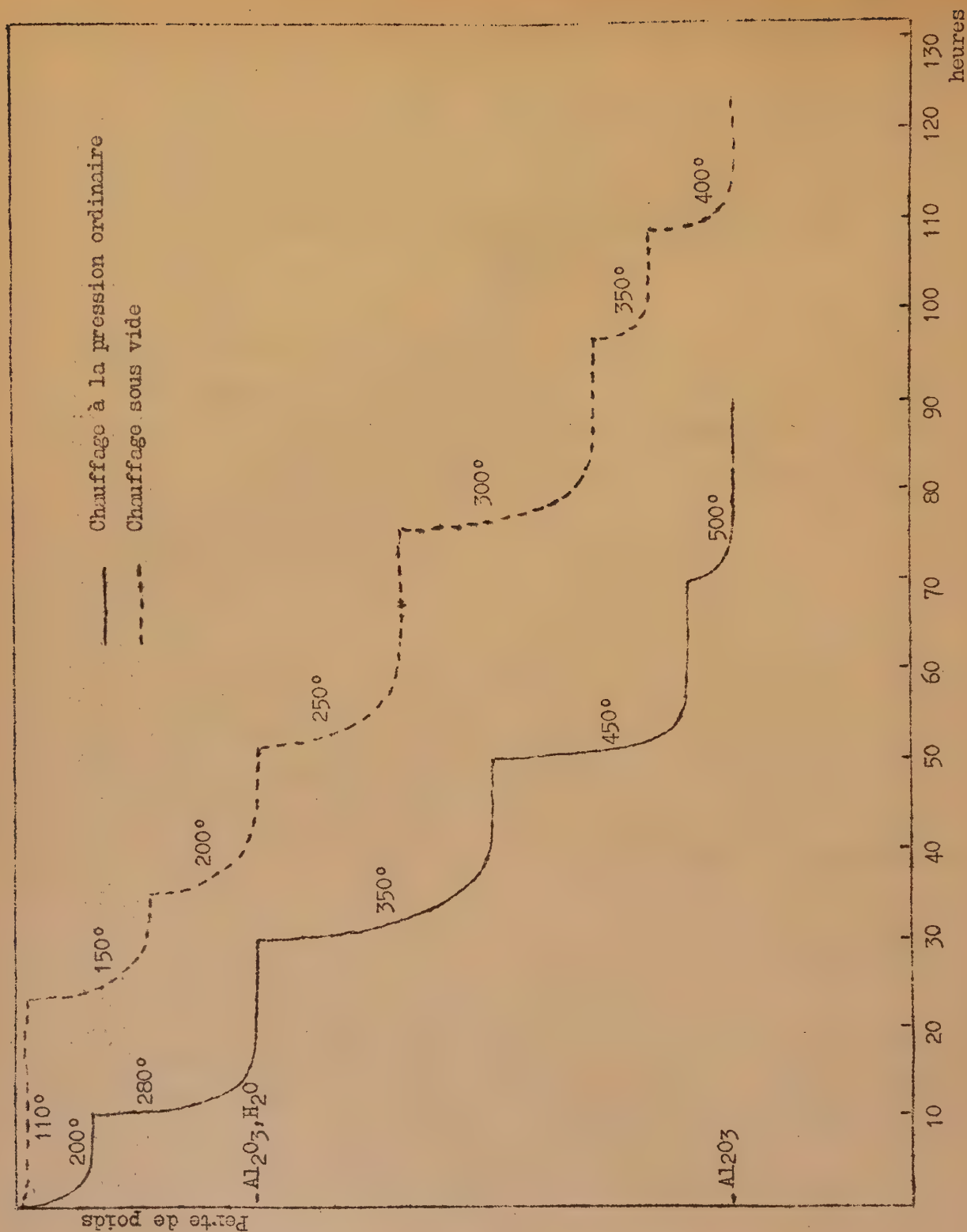


A l'opposé des cristaux d'hydrargillite de composition chimique constante ayant servi aux travaux résumés précédemment, notre seconde matière première se présente, au terme du lavage sous l'aspect d'un gel gonflé d'eau dont la perte au feu dépasse 80 %.

Comme pour tout gel ou tout autre minéral hygroscopique, l'étude de la déshydratation et de ses conséquences texturales doit être abordée avec pour premier objectif d'établir une distinction très nette entre l'eau de constitution entrant dans la composition de la phase ou des phases solides, et l'eau d'adsorption et gonflement qui remplit et dilate même parfois les pores et cavités de tout gel. La thermogravimétrie, toujours mise en oeuvre avec le souci d'éviter l'emploi de températures plus élevées qu'il n'est strictement nécessaire, doit nous fournir avant tout autre ce renseignement indispensable.

#### EVOLUTION CHIMIQUE

Ici encore les essais ont consisté en des traitements thermiques successifs prolongés jusqu'à poids constant et effectués à des températures peu éloignées les unes des autres. Deux séries d'essais ont été réalisées, l'une à la pression atmosphérique en courant d'azote, l'autre sous vide. Les courbes de la figure 12 donnent quelques exemples des pertes de poids enregistrées successivement en fonction du temps à diverses températures.



- Figure 12 - Pertes de poids successives d'un échantillon de gel de boehmite chauffé à la pression ordinaire et sous vide.

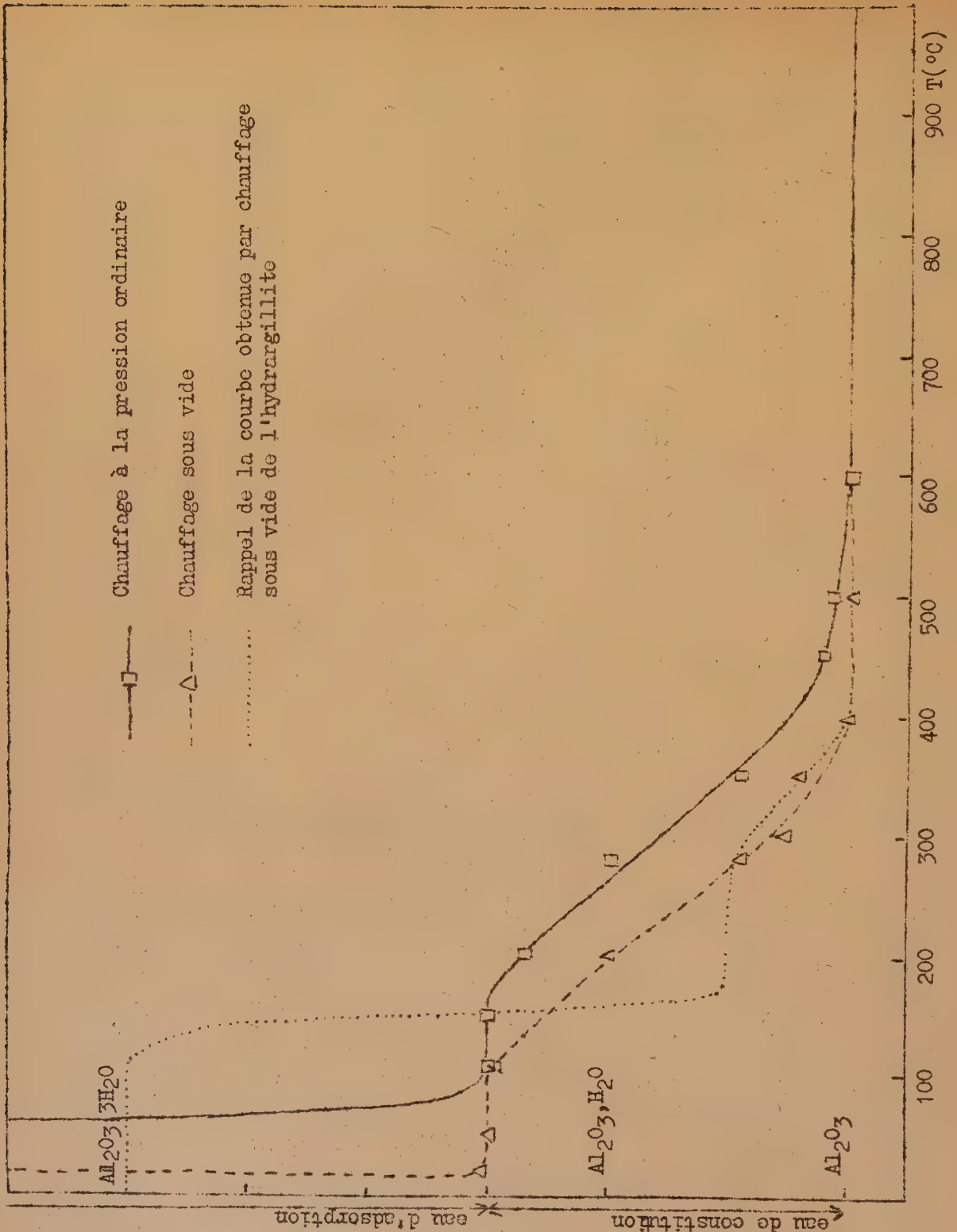
Les pertes de poids finales de chaque essai nous ont permis de tracer, sur la figure 13, les courbes de déshydratation du gel en fonction de la température. Comme pour celles de la figure 5, ces courbes expriment l'effet chimique d'un traitement thermique en température croissante, la vitesse de montée de la température étant infiniment faible. Ici encore, le recours à une pression très réduite a pour effet de faciliter le départ d'eau mais sans modifier l'allure générale de l'évolution pondérale puisque les deux courbes sont sensiblement superposables par translation de l'une d'elles d'environ  $80^{\circ}$  dans l'échelle des températures.

Chacune des deux courbes montre que le départ de l'eau a lieu en deux temps. Dès la température ordinaire sous vide et à  $100^{\circ}$  sous la pression ordinaire, la teneur en eau du gel est ramenée de 80 % au moins à 21 % environ, ce qui correspond sensiblement à la composition pondérale de la formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ .

Puis pendant  $70$  à  $80^{\circ}$  ( $20-100^{\circ}$  sous  $0,001$  mm,  $100-170^{\circ}$  sous  $750$  mm) aucun départ d'eau ne se produit plus comme le montrent les données numériques du tableau VII qui résume l'effet de quelques traitements thermiques conduisant à ce stade de déshydratation :

| - TABLEAU VII - ETAT INTERMEDIAIRE DE LA DESHYDRATATION - |                                            |       |       |       |       |       |       |
|-----------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| DU GEL DE BOEHMITE                                        |                                            |       |       |       |       |       |       |
| Traitement<br>thermique<br>préalable                      | Tempér. ( $^{\circ}\text{C}$ )             | 20    | 50    | 110   | 110   | 150   | 150   |
|                                                           | Press. (mm)                                | 0,001 | 0,001 | 0,001 | 750   | 750   | 750   |
|                                                           | Durée (h)                                  | 78    | 65    | 15    | 120   | 96    | 212   |
| Teneur en<br>eau                                          | % . . . . .                                | 21,36 | 20,81 | 20,93 | 21,03 | 21,14 | 21,68 |
|                                                           | $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ | 1,54  | 1,49  | 1,50  | 1,52  | 1,51  | 1,57  |

Au terme de ce palier, le solide recommence à perdre du poids et les effets de traitements isothermes successifs augmentent régulièrement avec la température. Dès  $400^{\circ}$  sous vide et  $600^{\circ}$  sous une atmosphère, le produit final résultant d'un chauffage prolongé est pratiquement anhydre.



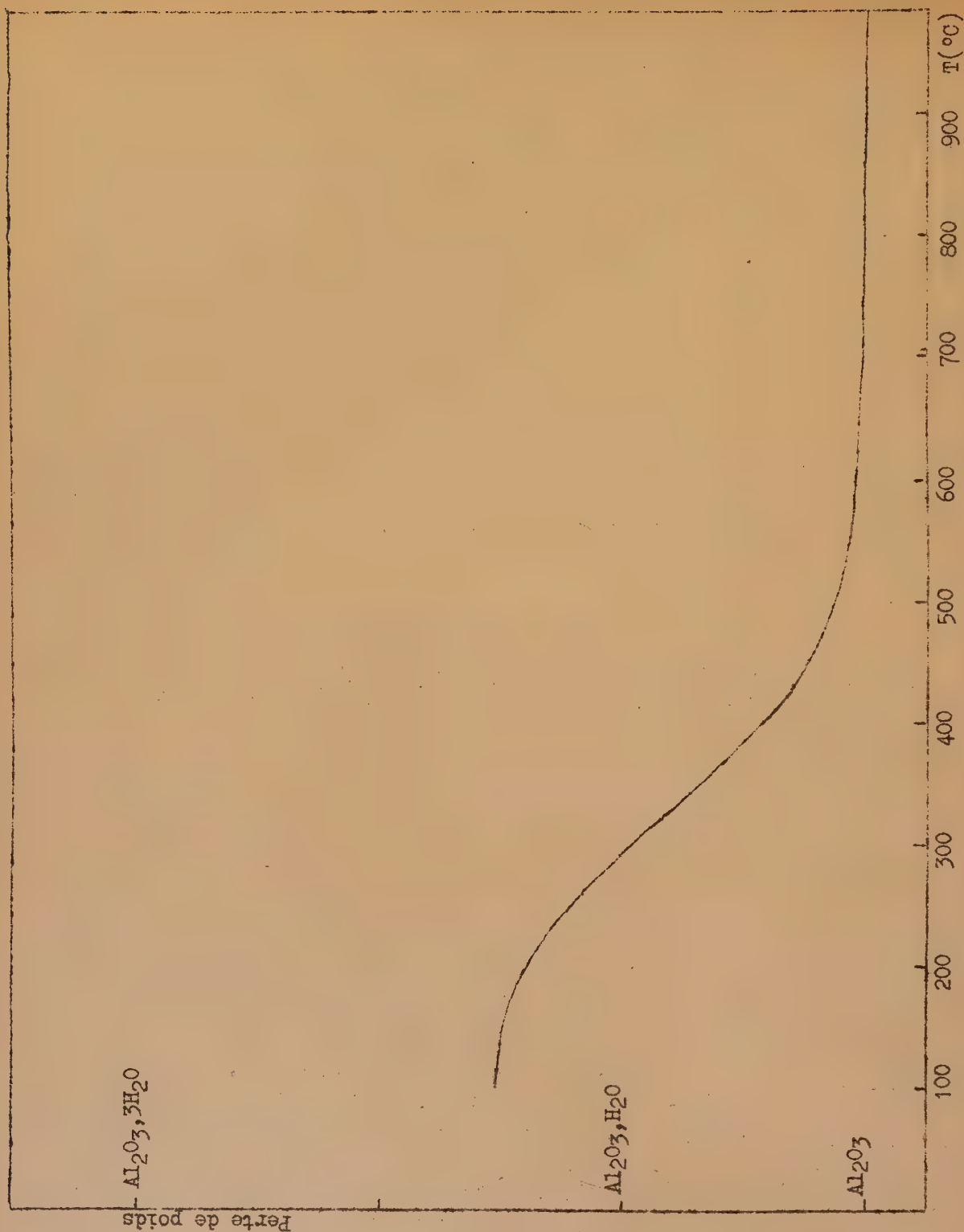
- Figure 13 - Déshydratation de l'hydrargillite en fonction de la température du dernier des chauffages isothermes prolongés jusqu'à poids constant.

La seule interprétation possible de la discontinuité observée dans le départ progressif de l'eau est que toute l'eau partant sous vide dès la température ordinaire ou à  $100^{\circ}$  en courant d'azote (comme dans une étuve bien ventilée maintenant un peu au-dessus de  $100^{\circ}\text{C}$ ) n'est retenue dans le gel que par des forces d'adsorption et de capillarité. Par contre, la totalité de l'eau qui refuse de partir dans ces conditions et ne commence à se dégager du solide qu'au moins  $70^{\circ}$  plus haut, est beaucoup plus fortement liée à ce solide ou à ses individualités constitutives. Elle ne saurait l'être par des forces d'adsorption chimique, celles-ci ne retenant que des poids très faibles d'adsorbant que l'on peut négliger dans une évolution pondérale aussi importante que celle examinée ici. Il s'agit donc uniquement d'eau de constitution et la phase ou l'ensemble des phases solides présentes au terme de cette desorption qui constitue la première étape de l'évolution pondérale, répond très sensiblement à la formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

La seconde étape de l'évolution pondérale représente donc elle seule la déshydratation proprement dite du solide constituant le gel. La réaction progresse régulièrement avec la température, sans que soit observée la moindre anomalie sur les portions des courbes de la figure 13 correspondant à cette réaction. Il n'y a pas ici d'arrêt de la désociation, comme cela avait été observé pour l'hydrargillite, lorsque le solide parvient à la composition  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Mais ceci n'a rien de surprenant puisque le gel n'atteint ce degré de déshydratation que vers  $270$  ou  $350^{\circ}$  selon la pression, températures très supérieures aux abscisses maxima des paliers des courbes de la figure 5 (l'une de ces courbes, celle obtenue sous vide, est reproduite en pointillés sur la figure 13 pour faciliter la comparaison entre les évolutions de nos deux hydrates).

Comme dans le cas de l'hydrargillite, le passage par la composition  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ne se traduit par aucune anomalie sur les courbes thermogravimétriques.

A titre de comparaison, un enregistrement de la perte de poids du même gel a été effectué à la thermobalance COTTEVAULT à la vitesse de  $2,5^{\circ}/\text{min.}$  (fig. 14). L'évolution pondérale concernant la déshydratation proprement dite présente le même caractère de continuité que dans les



- Figure 14 - Thermogravimétrie du gel de boehmite en température linéairement croissante (2,5°/min.)

conditions opératoires ayant servi à obtenir les courbes de la figure 13. Elle est cependant décalée dans l'échelle des températures de quelques 30°.

### EVOLUTION DE TEXTURE

Toute mesure dans ce domaine implique une désorption préalable et ceci limite nos examens aux échantillons dont la teneur en eau est au plus égale à celle définie par l'ordonnée du palier des courbes de la figure 13, donc à des produits de composition centésimale comprise entre:  $2\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Comme précédemment, les échantillons en cours d'étude thermogravimétrique ont fait l'objet de mesures visant à caractériser leur texture, mais l'étude systématique de cette texture a utilisé deux séries d'échantillons préparés par un seul traitement thermique approprié défini grâce à la connaissance des courbes de déshydratation.

Signalons, dès maintenant, que des chauffages prolongés du gel initial sous la pression ordinaire à des températures inférieures à 100° (par exemple 10 heures à 70°C) donne des échantillons titrant encore plus de 21 % d'eau, qu'une désorption ramènerait à cette teneur limite, mais qui peuvent faire l'objet d'une étude de structure.

### EVOLUTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE

Quelques exemples des courbes isothermes d'adsorption d'azote enregistrées à - 195° et de leurs transformées linéaires sont données dans la figure 15. A l'opposé des produits de déshydratation de l'hydrargillite, les produits de décomposition thermique partielle du gel, donnent, comme le gel désorbé lui-même, des isothermes sigmoïdes du type II de la classification de BRUNHAUER.

Le tableau VIII donne les surfaces spécifiques calculées pour chaque échantillon examiné. Le degré d'hydratation de cet échantillon et les conditions du traitement thermique ayant conduit à cette composition sont définies comme précédemment.

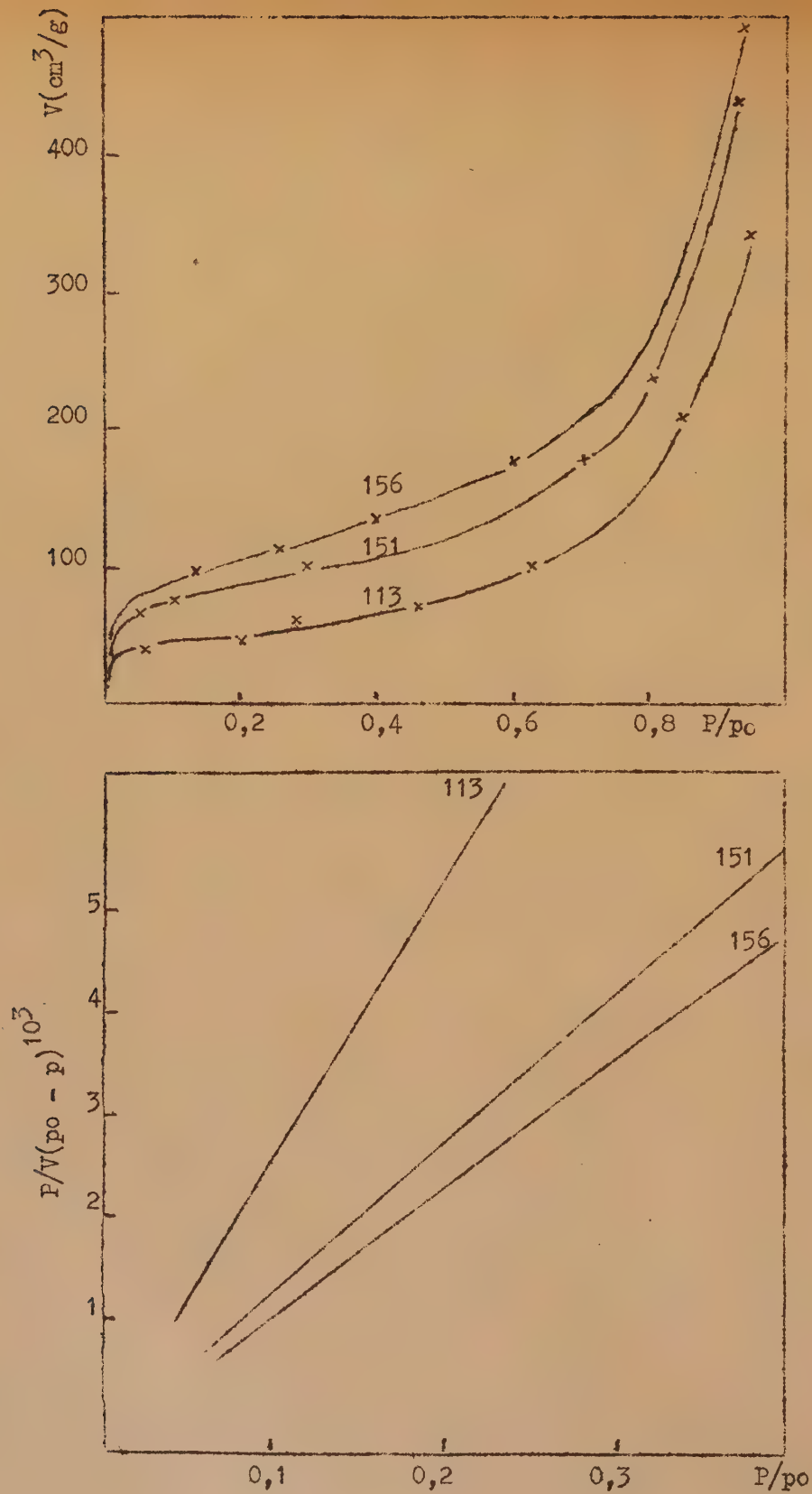


Figure 15 - Isothermes d'adsorption d'azote à  $-195^\circ\text{C}$  et leurs transformées linéaires d'après BRUNAUER, EMMETT et TELLER

- ANNEXE VIII - SURFACES SPECIFIQUES DES PRODUITS DE -  
DESHYDRATATION PROGRESSIVE DES GELIS DE  
DOLOMITE

| Echantillon |                    |      | Traitement thermique préalable |           |             | Surface spécifique                                                        |                                                      |
|-------------|--------------------|------|--------------------------------|-----------|-------------|---------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------|
| N°          | H <sub>2</sub> O % | n    | p<br>(mm)                      | T<br>(°C) | t<br>(min.) | m <sup>2</sup> /g.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub><br>nH <sub>2</sub> O | m <sup>2</sup> /g.<br>Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
| 100         | 39,5               | 3,77 | Echantillon initial            |           |             | Non mesurable                                                             |                                                      |
| 101         | 21                 | 1,50 | (750<br>)<br>(0,001            | 110<br>25 | 720<br>900  | 310<br>320                                                                | 395<br>395                                           |
| 102         | 18,06              | 1,25 | 750                            | 250       | 1020        | 300                                                                       | 365                                                  |
| 103         | 14,61              | 0,97 | -                              | 350       | 135         | 280                                                                       | 350                                                  |
| 104         | 10,99              | 0,70 | -                              | 350       | 255         | 315                                                                       | 355                                                  |
| 105         | 7,65               | 0,47 | -                              | 350       | 1300        | 280                                                                       | 315                                                  |
| 106         | 5,34               | 0,32 | -                              | 400       | 360         | 315                                                                       | 335                                                  |
| 107         | 4,70               | 0,23 | -                              | 400       | 1440        | 300                                                                       | 315                                                  |
| 108         | 0                  | 0    | -                              | 500       | 300         | 200                                                                       | 200                                                  |
| 151         | 16,62              | 1,13 | 0,001                          | 200       | 30          | 325                                                                       | 390                                                  |
| 152         | 14,09              | 0,93 | -                              | 200       | 100         | 350                                                                       | 405                                                  |
| 153         | 11,96              | 0,77 | -                              | 250       | 195         | 355                                                                       | 405                                                  |
| 154         | 8,99               | 0,56 | -                              | 250       | 370         | 325                                                                       | 360                                                  |
| 155         | 3,25               | 0,51 | -                              | 300       | 900         | 370                                                                       | 405                                                  |
| 156         | 6,12               | 0,37 | -                              | 300       | 1200        | 375                                                                       | 400                                                  |
| 157         | 4,38               | 0,26 | -                              | 300       | 1500        | 372                                                                       | 390                                                  |
| 158         | 0,52               | 0,03 | -                              | 400       | 370         | 375                                                                       | 375                                                  |
| 161         | 0                  | 0    | -                              | 500       | 300         | 350                                                                       | 350                                                  |

Ces résultats numériques permettent de tracer les courbes de variation de la surface spécifique en fonction de la teneur restante en eau de constitution (fig.16). Ici les résultats diffèrent

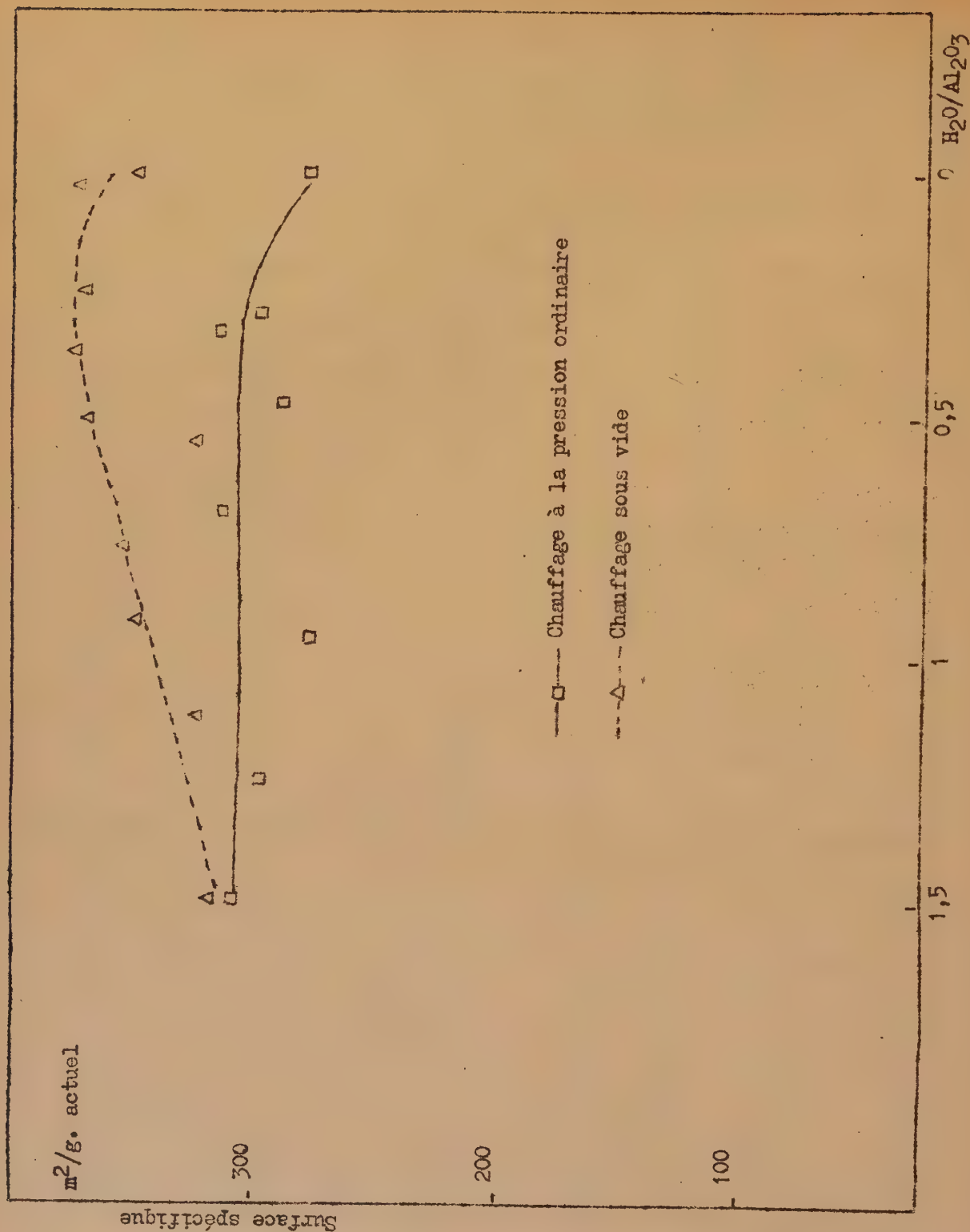


Figure 16 - Variation de la surface spécifique des échantillons traités sous vide et à la pression ordinaire en fonction de leur teneur en eau.

sensiblement selon que la déshydratation est conduite à la pression atmosphérique ou sous vide.

Dans le premier cas, la surface reste d'abord sensiblement constante durant que s'élimine la majeure partie de l'eau. Elle augmente peut être très légèrement, mais les écarts observés sont à peine supérieurs à la limite des erreurs. Ce n'est que lorsque la déshydratation est poussée au delà d'une teneur en eau correspondant approximativement à la formule  $2Al_2O_3, H_2O$ , que la surface commence à diminuer.

Quand la déshydratation partielle est réalisée sous très faible pression, la surface augmente d'abord nettement avec la perte de poids, atteignant sensiblement sa valeur maximum pour la composition  $2Al_2O_3, H_2O$ . Puis elle reste constante durant le départ de la majeure partie de l'eau restant encore à ce stade, pour ne diminuer que peu tout à la fin de la déshydratation.

Les courbes de la figure 17 traduisant les variations de la surface spécifique en fonction de la température du chauffage déshydratant, mettent à nouveau en évidence le rôle de la pression. En courant d'azote, la surface ne varie pas avant  $500^\circ$  et diminue ensuite. Sous vide, la surface augmente nettement de  $20$  à  $500^\circ$  pour diminuer à partir de  $400^\circ$ . Il est intéressant de souligner qu'à une même température, les échantillons traités sous vide ont une surface toujours plus élevée que celle des produits chauffés sous la pression ordinaire, bien que les premiers soient plus déshydratés que les seconds. La courbe de la figure 17 concernant la déshydratation en courant d'azote est pratiquement identique à celle publiée par RUSSELL et COCHRAM (9) pour les produits de déshydratation d'une "boehmite gélatineuse" préparée par voie humide, bien que les traitements thermiques adoptés par ces auteurs pour préparer leurs produits soient plus brutaux mais bien plus brefs.

Nous avons poursuivi l'étude de l'influence de chauffages prolongés sur la surface spécifique d'échantillons déjà complètement débarrassés de leur eau de constitution. Les résultats de ces examens et les conditions d'obtention des échantillons sont donnés dans le tableau IX.

Les valeurs numériques figurant sur ce tableau nous ont permis de prolonger vers les températures élevées, les courbes de la

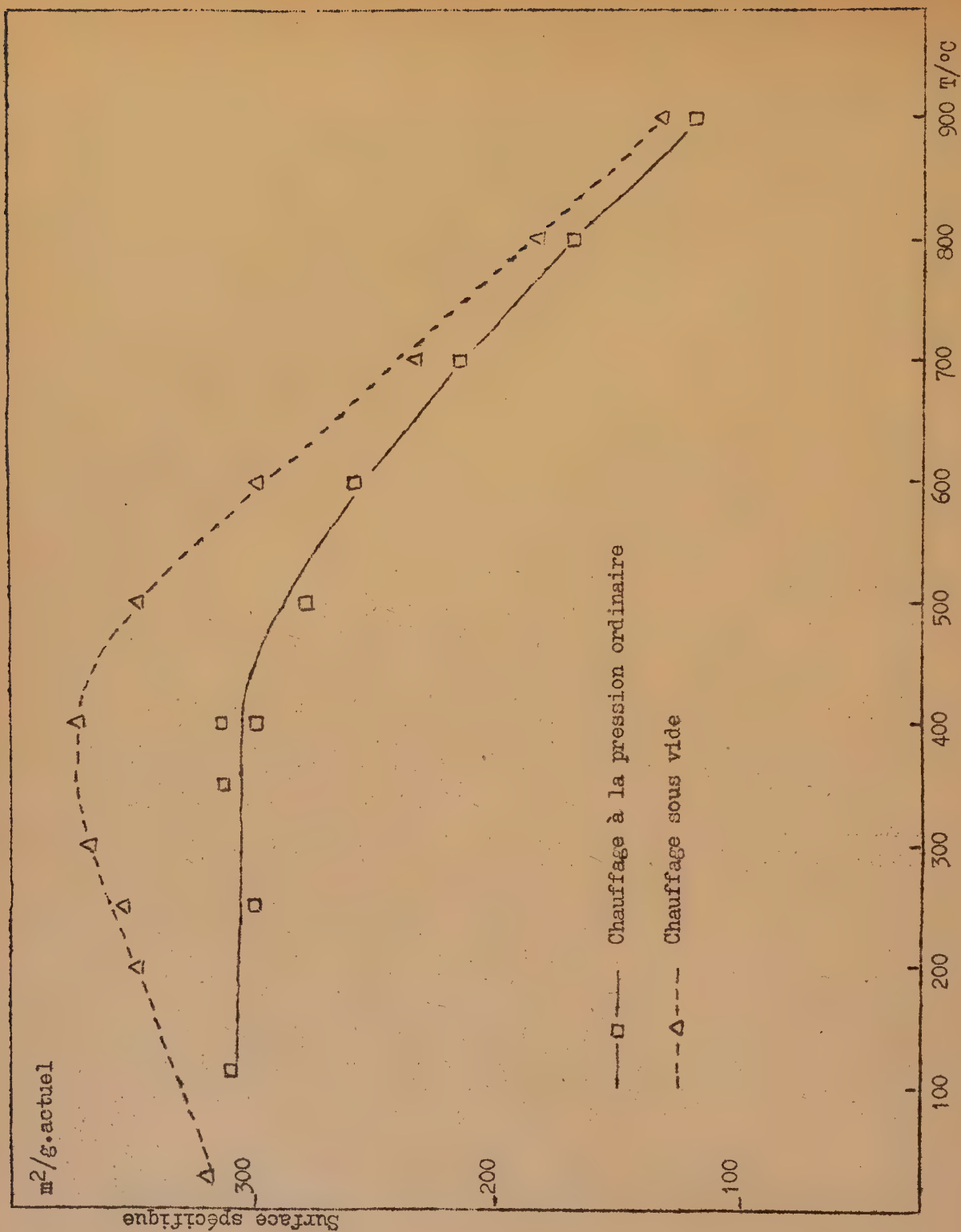


Figure 17 - Variation de la surface spécifique en fonction de la température de chauffage

figure 17 . Bien entendu, au-dessus de 500°, il ne pouvait plus être question de continuer à traiter sous vide.

- TABLEAU IX - SURFACES SPECIFIQUES DES PRODUITS DE -  
DESSECHEREMENT COMPLET DU GEL EN FONCTION DES TEMPERATURES  
SUCCESSIVES DE CALCINATION

| Echantillon |                       |      | Traitement thermique préalable |        |          | Surface spécifique.<br>m <sup>2</sup> /g.<br>actuel |
|-------------|-----------------------|------|--------------------------------|--------|----------|-----------------------------------------------------|
| N°          | Préparé à partir du : | n    | p (mm)                         | T (°C) | t (min.) |                                                     |
| 108         | n° 100                | 0    | 750                            | 500    | 600      | 280                                                 |
| 109         | n° 103                | 0    | "                              | 600    | 120      | 260                                                 |
| 110         | n° 109                | 0    | "                              | 700    | 120      | 205                                                 |
| 111         | n° 110                | 0    | "                              | 800    | 120      | 170                                                 |
| 112         | n° 111                | 0    | "                              | 900    | 120      | 150                                                 |
| 113         | n° 100                | 0    | "                              | 900    | 120      | 170                                                 |
| 114         | n° 100                | 0    | "                              | 900    | 1200     | 120                                                 |
| 150         | n° 100                | 0,03 | 0,001                          | 400    | 670      | 375                                                 |
| 159         | n° 100                | 0,05 | "                              | 400    | 1830     | 375                                                 |
| 160         | n° 100                | 0,03 | "                              | 400    | 4200     | 375                                                 |
| 161         | n° 100                | 0,03 | "                              | 500    | 300      | 350                                                 |
| 162         | n° 100                | 0    | "                              | 500    | 340      | 320                                                 |
| 163         | n° 162                | 0    | 750                            | 600    | 120      | 300                                                 |
| 164         | n° 163                | 0    | "                              | 700    | 120      | 235                                                 |
| 165         | n° 164                | 0    | "                              | 800    | 120      | 185                                                 |
| 166         | n° 165                | 0    | "                              | 900    | 120      | 165                                                 |

Il est clair que la texture de ces produits anhydres ne subit qu'une évolution relativement limitée puisque ces chauffages successifs de deux heures à 600, 700, 800 et 900 °C ont pour résultat de réduire progressivement la surface spécifique à 50, environ de sa valeur initiale ou maxima. La texture poreuse importante acquise par notre gel dès son élaboration se révèle donc très résistante même à des traitements thermiques bien plus énergiques qu'il n'est nécessaire pour déshydrater complètement l'alumine.

# EVOLUTION DE LA POROSITE

Le tableau II donne les densités absolue et apparente ainsi que les caractéristiques de porosité calculées à partir de ces densités, pour tous les échantillons dont la surface spécifique a été déterminée.

| - TABLEAU II - CARACTERISTIQUES DE POROSITE DES PRODUITS DE<br>DESHYDRATATION DU GEL DE BOMBE |      |                      |           |             |          |      |                            |          |          |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------|------|----------------------|-----------|-------------|----------|------|----------------------------|----------|----------|
| Echantillon                                                                                   |      | Traitement préalable |           |             | Porosité |      |                            |          |          |
| No                                                                                            | n    | p<br>(mm)            | T<br>(°C) | t<br>(min.) | Densités |      | Vp<br>(cm <sup>3</sup> /g) | $\tau_p$ | r<br>(Å) |
|                                                                                               |      |                      |           |             | dHe      | dHg  |                            |          |          |
| 101                                                                                           | 1,50 | 750                  | 110       | 720         | 2,41     | 0,89 | 0,71                       | 0,65     | 45       |
| 102                                                                                           | 1,25 | "                    | 250       | 1020        | 2,42     | 0,90 | 0,70                       | 0,63     | 47       |
| 103                                                                                           | 0,97 | "                    | 350       | 135         | 2,44     | 0,77 | 0,90                       | 0,60     | 64       |
| 104                                                                                           | 0,90 | "                    | 350       | 255         | 2,54     | 0,80 | 0,85                       | 0,68     | 54       |
| 105                                                                                           | 0,47 | "                    | 350       | 1000        | 2,45     | 0,84 | 0,79                       | 0,66     | 55       |
| 106                                                                                           | 0,32 | "                    | 400       | 960         | 2,57     | 0,86 | 0,77                       | 0,67     | 49       |
| 107                                                                                           | 0,20 | "                    | 400       | 1440        | 2,62     | 0,90 | 0,72                       | 0,66     | 40       |
| 108                                                                                           | 0    | "                    | 500       | 600         | 2,96     | 0,82 | 0,85                       | 0,73     | 60       |
| 110                                                                                           | 0    | "                    | 700       | (x)         | 2,12     | 0,79 | 0,94                       | 0,75     | 92       |
| 114                                                                                           | 0    | "                    | 900       | 1200        | 2,15     | 0,95 | 0,74                       | 0,71     | 125      |
|                                                                                               |      |                      |           |             |          |      |                            |          |          |
| 151                                                                                           | 1,13 | 0,001                | 200       | 30          | 2,43     | 0,85 | 0,79                       | 0,66     | 49       |
| 152                                                                                           | 0,93 | "                    | 200       | 130         | 2,45     | 0,86 | 0,76                       | 0,65     | 45       |
| 153                                                                                           | 0,77 | "                    | 250       | 135         | 2,57     | 0,83 | 0,70                       | 0,65     | 44       |
| 155                                                                                           | 0,51 | "                    | 300       | 900         | 2,71     | 0,82 | 0,60                       | 0,66     | 44       |
| 157                                                                                           | 0,26 | "                    | 300       | 1500        | 2,56     | 0,75 | 0,91                       | 0,60     | 49       |
| 158                                                                                           | 0,03 | "                    | 400       | 370         | 2,64     | 0,70 | 0,90                       | 0,70     | 40       |
| 160                                                                                           | 0    | "                    | 400       | 4200        | 2,70     | 0,82 | 0,85                       | 0,70     | 40       |
| 161                                                                                           | 0    | "                    | 500       | 300         | 3,10     | 0,85 | 0,85                       | 0,73     | 49       |
| 164                                                                                           | 0    | 750                  | 700       | (x)         | 2,75     | 0,82 | 0,86                       | 0,71     | 73       |
| 166                                                                                           | 0    | 750                  | 900       | (x)         | 2,91     | 0,89 | 0,78                       | 0,69     | 115      |

(x) Chauffages successifs à différentes températures (voir Tableau IX)

La densité dans l'hélium (fig.10) demeure pratiquement invariable, sensiblement égale à 2,40, tant que la déshydratation n'a pas ramené la composition du gel aux alentours de la teneur critique de 0,5 H<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ce fait est particulièrement net pour la dissociation sous vide. Pour une déshydratation plus poussée, la densité absolue augmente de

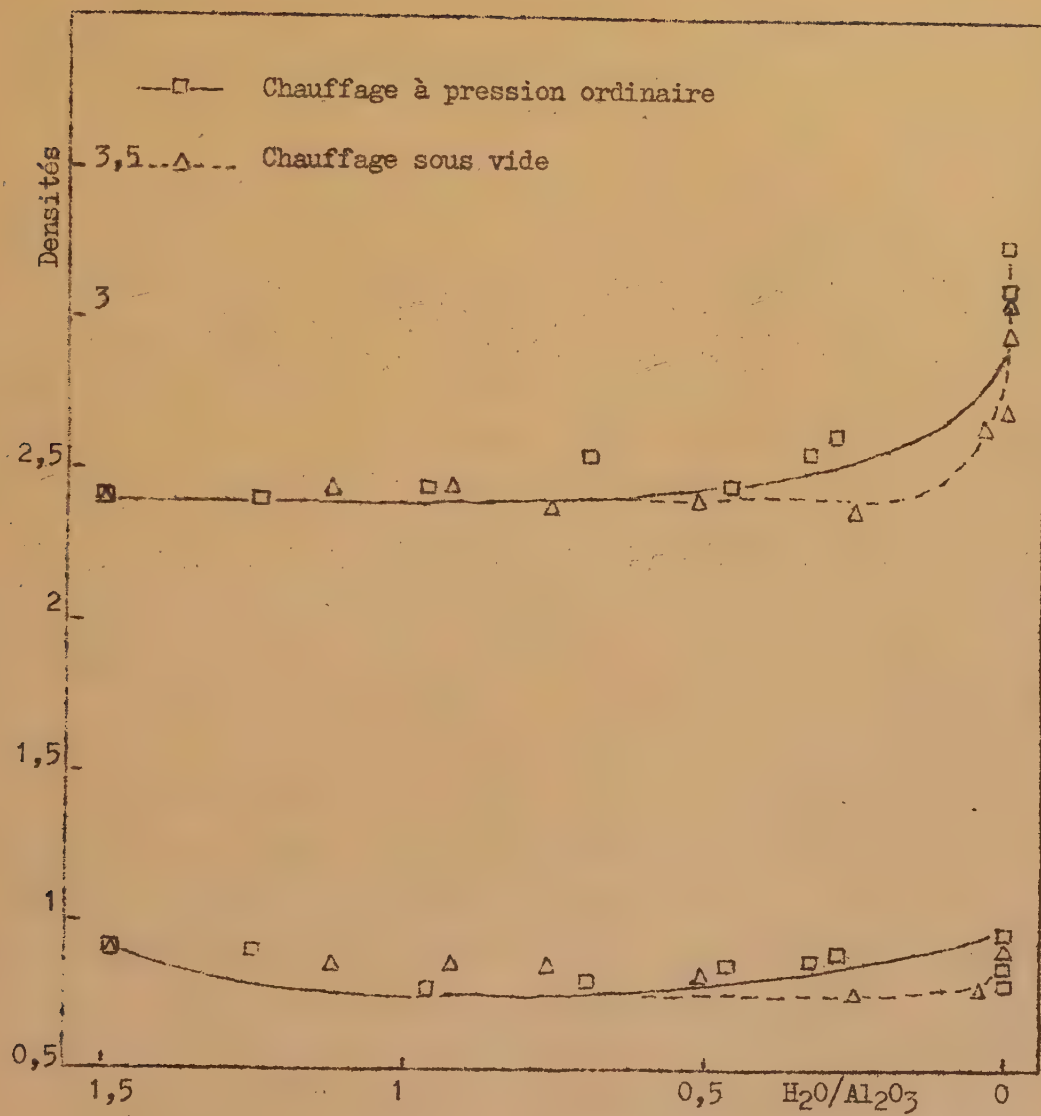


Figure 18 - Variation des densités dans l'hélium et dans le mercure en fonction de la teneur en eau

plus en plus rapidement au fur et à mesure que s'achève l'évolution chimique et surtout quand le produit anhydre est chauffé à température plus élevée.

La densité au mercure (fig.18) manifeste une légère tendance à diminuer au début de la déshydratation pour demeurer ensuite pratiquement constante, rigoureusement invariable même pour les échantillons décomposés sous vide.

Deussi faibles variations des densités ne peuvent que traduire une porosité presque intangible. Malgré sa déshydratation complète ou presque complète, le gel garde sans modification notable la texture poreuse dont l'a doté le procédé de précipitation. Le volume de pores par unités de poids (fig.19) augmente cependant régulièrement pour les produits déshydratés sous vide et passe par un maximum pour ceux traités à la pression ordinaire. Cela résulte de la tendance des deux densités à s'écarter légèrement l'une de l'autre. Le volume de pores par unité de poids du solide est compris entre 0,7 et 0,9 cm<sup>3</sup>. Comme ce solide a une densité presque toujours voisine de 2,5, l'unité de poids n'occupe elle-même que 0,4 cm<sup>3</sup> environ, soit un volume deux fois moindre à peu près que celui des vides entre les particules qui la constituent.

A cette très faible augmentation du volume de pores correspond nécessairement une légère augmentation du rayon moyen de ces pores. Mais, compte-tenu des erreurs inhérentes à chacune des trois méthodes, on peut conclure à une stabilité presque parfaite de la texture initiale du gel. D'un bout à l'autre de la déshydratation, les pores ont un rayon moyen de l'ordre de 50 Å.

Par conséquent, la dissociation complète des molécules d'hydrate d'alumine répondant initialement à la formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$  n'entraîne aucune modification importante des agrégats de particules solides élémentaires constituant les grains du gel.

#### EVOLUTION DE STRUCTURE

Tous les échantillons préparés pour l'étude des textures ont été examinés aux rayons X par H. LELIK, qui a pu également étendre ses examens même à un échantillon n°100 de gel incomplètement débarrassé de l'eau adsorbée. Le tableau XI reproduit les conclusions de cet auteur.

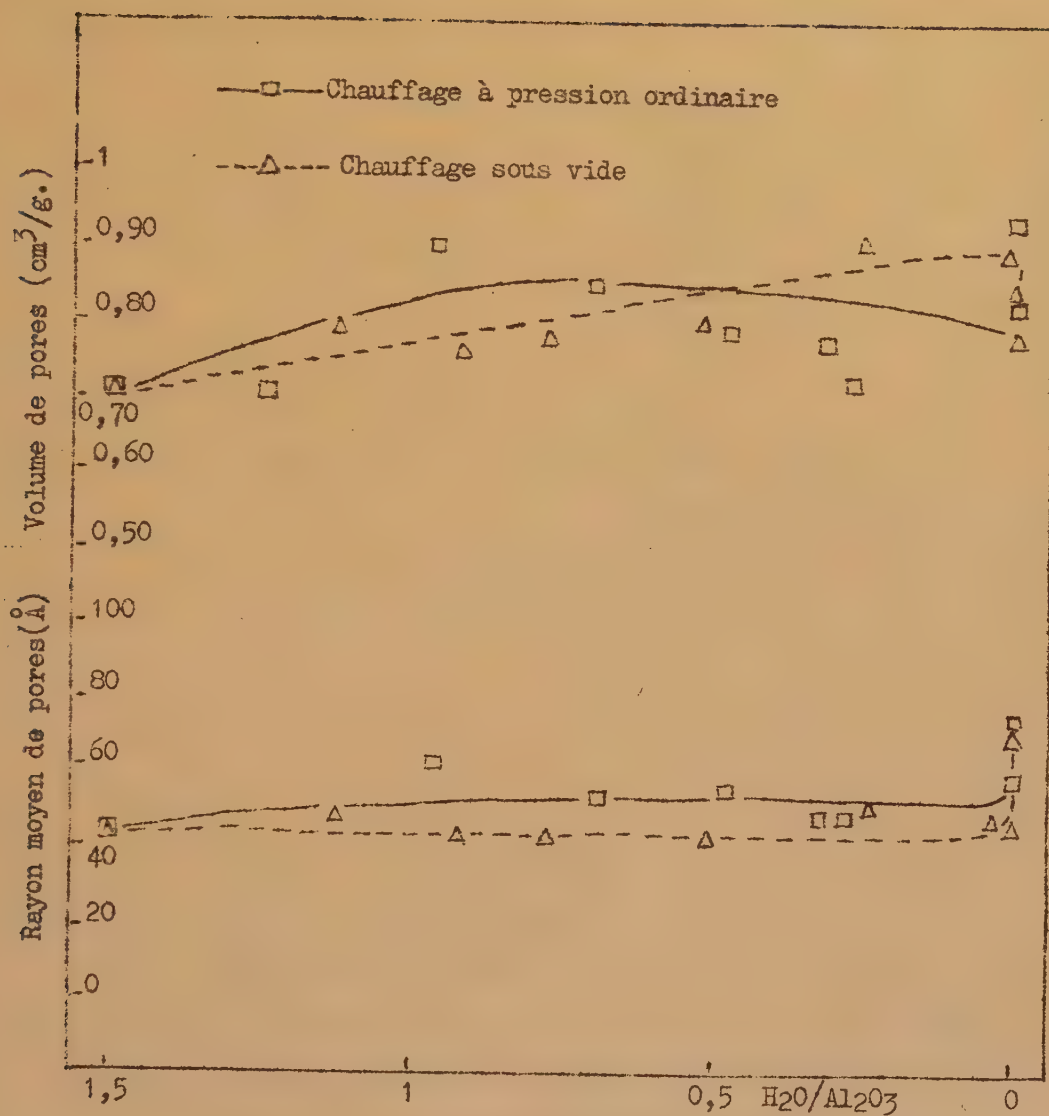


Figure 19 - Variation du volume des pores et du rayon moyen de pore en fonction de la teneur en eau.

| - TABLEAU XI - STRUCTURES DES ECHANTILLONS - |      |                                                                                         |
|----------------------------------------------|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
| N°                                           | n    | S t r u c t u r e                                                                       |
| 100                                          | 3,77 | Boehmite                                                                                |
| 101                                          | 1,50 | Boehmite                                                                                |
| 102                                          | 1,25 | Boehmite                                                                                |
| 103                                          | 0,97 | Boehmite                                                                                |
| 104                                          | 0,70 | Boehmite                                                                                |
| 105                                          | 0,47 | Boehmite + une raie d'alumine $\delta$ ta                                               |
| 106                                          | 0,32 | Boehmite + alumine $\delta$ ta                                                          |
| 108                                          | 0    | Alumine $\delta$ ta                                                                     |
| 110-112                                      | 0    | Alumine $\delta$ ta                                                                     |
| 113                                          | 0    | Alumine $\delta$ ta évoluée et raies faibles d'une phase mieux organisée ( $\theta$ ta) |
| 152                                          | 0,93 | Boehmite                                                                                |
| 153                                          | 0,77 | Boehmite                                                                                |
| 155                                          | 0,51 | Boehmite + une raie d'alumine $\delta$ ta                                               |
| 157                                          | 0,26 | Boehmite + alumine $\delta$ ta                                                          |
| 158                                          | 0,03 | Alumine $\delta$ ta + une raie d'alumine $\delta$ ta                                    |
| 160                                          | 0,03 | Alumine $\delta$ ta                                                                     |
| 161                                          | 0    | Alumine $\delta$ ta                                                                     |
| 164                                          | 0    | Alumine $\delta$ ta                                                                     |
| 165                                          | 0    | Alumine $\delta$ ta                                                                     |
| 166                                          | 0    | Alumine $\delta$ ta                                                                     |

La seule phase cristalline décelable dans le gel initial est la boehmite, même quand le gel renferme encore des quantités d'eau ( $3,77 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) importantes du fait d'une désorption très incomplète. Les raies élargies des diagrammes X de ce gel prouvent que les cristallites responsables des phénomènes de diffraction, sont très petits, de l'ordre de 60 à 70 Å de diamètre moyen. Mais l'absence de halo intense interdit d'envisager la présence d'une phase désordonnée ou amorphe à côté de la phase microcristalline de type boehmite.

Ce caractère de solide monophasé microcristallin présenté par le gel avant même d'être privé de l'eau qu'il adsorbe; se conserve durant la majeure partie de la déshydratation. Ce n'est qu'au delà de 300 ou 350° selon la pression, c'est à dire quand le traitement thermique prolongé a ramené la teneur en eau à une valeur égale ou inférieure à celle exprimée

par la formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , que commencent à apparaître sur les diagrammes X les premières raies traduisant la formation d'une nouvelle phase solide, l'alumine éta.

A partir de ce moment, la phase alumine éta remplace progressivement la phase boehmite et est la seule présente dès que la déshydratation est achevée. Elle demeure la seule identifiable même dans les échantillons chauffés jusqu'à  $900^\circ\text{C}$ .

## CONFRONTATION DES EVOLUTIONS

---

Ici, comme pour l'hydrargillite, les quatre groupes de mesures effectuées, conduisent à une description parfaitement concordante de l'évolution du solide examiné en fonction de son état d'hydratation. Cette évolution doit être, dans l'échelle des températures, divisée en quatre périodes distinctes.

1°) Dès la température ordinaire sous vide, entre cette température et  $100^\circ$  à la pression atmosphérique, le gel perd la plus grande partie des quelques 80% d'eau qu'il contient initialement pour atteindre une composition **finale** correspondant sensiblement à la formule  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Bien qu'aucune étude de texture ne soit possible avant d'atteindre cette composition, tout porte à croire, qu'aux dimensions près des pores qui sont peut être quelque peu dilatés par l'eau adsorbée, la texture poreuse très développée du gel ne varie pas durant cette désorption. La taille des cristallites, telle qu'elle est estimée à l'aide des diagrammes X ( $100\text{ \AA}$ ) impliquerait une surface spécifique de 250 à 350  $\text{m}^2/\text{g}$ . en bon accord avec celle mesurée par adsorption d'azote sur gel désorbé. Le solide est déjà constitué par une seule phase microcristalline à structure de boehmite malgré une teneur en eau de constitution excédant de 50% celle de la formule habituelle de cet hydrate.

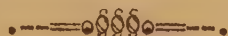
2°) Entre 20 et  $100^\circ$  sous vide, comme entre 100 et  $170^\circ$  sous une atmosphère, aucune évolution chimique texturale et structurale n'est observée. La phase cristalline constituant le solide est stable dans ces conditions, les cristallites ne varient pas de taille.

Au-delà des limites supérieures qui viennent d'être indiquées, le gel commence à perdre progressivement son eau de constitution. Sur la base des examens de structure, que viennent de confirmer les résultats obtenus précédemment sur l'évolution de l'hydrargillite, cette déshydratation proprement dite doit être divisée en deux étapes.

3°) De 100 à 275° ou de 170 à 350° selon la pression la déshydratation a lieu sans apparition d'une nouvelle phase cristalline. La seule phase solide décelable aux rayons X garde la structure boehmite. Au terme de cette évolution monophasée du solide, celui-ci a une teneur en eau correspondant à la valeur critique déjà observée dans l'évolution de l'hydrargillite :  $0,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durant cette étape de la déshydratation, la texture n'est que peu modifiée, la surface spécifique reste pratiquement constante dans les traitements à pression ordinaire, elle croît un peu quand la déshydratation est facilitée par l'emploi d'un vide poussé. La densité absolue demeure constante, la densité apparente au mercure diminue très légèrement. Il en résulte une faible augmentation du volume de pores par unité de poids et une variation dans le même sens, du rayon de pores.

4°) A partir de 275° dans le vide et dès 350° en courant d'azote, l'évolution des produits de déshydratation du gel est pratiquement identique à celle des échantillons de même teneur en eau préparés à partir de l'hydrargillite. Les courbes thermogravimétriques, sans être superposées, ont même allure et sont peu décalées dans l'échelle des températures les unes par rapport aux autres (cf. fig. 13). La phase boehmite est progressivement remplacée par une structure anhydre, celle de l'alumine éta. La seule différence nette concerne les textures. Les produits préparés à partir du gel ont une texture moins fragile à la température même après déshydratation complète que celle créée par décomposition thermique de l'hydrargillite. La surface spécifique diminue peu ou se conserve selon la pression quand la déshydratation s'achève. La porosité ne subit guère de modifications durant la fin de l'évolution chimique.

# - : C O N C L U S I O N S : -



Les résultats obtenus par la mise en oeuvre simultanée de la thermogravimétrie, des techniques d'étude des textures et des méthodes d'identification des phases cristallines se montrent, comme nous venons de le voir, parfaitement capables de décrire avec précision la déshydratation des deux hydroxydes d'aluminium étudiés. Mais la confrontation de ces résultats permet, en outre, de dégager, sur le mécanisme de ces réactions, un certain nombre de conclusions et suggère certaines interprétations.

Lorsqu'elle est employée dans des conditions propres à définir le terme ultime de toute évolution se produisant à vitesse mesurable, la thermogravimétrie met en évidence des domaines de température dans lesquels le départ d'eau est interrompu. Dans le cas de l'hydrargillite, la déshydratation s'arrête durant quelques 100° lorsque le solide a atteint une teneur en eau très sensiblement exprimée par la formule :  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{ H}_2\text{O}$ . Pour le gel de boehmite, le départ d'eau cesse également dans un intervalle de 70 à 80° et cela permet d'établir, d'une part une distinction très nette entre l'eau retenue dans le gel par les forces d'adsorption et l'eau entrant dans la constitution du gel, d'autre part, d'établir que la seule phase solide présente à ce stade de déshydratation, a une composition chimique très voisine de celle donnée par la formule  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3, 3 \text{ H}_2\text{O}$ .

Les études de texture, tout en fournissant une image précise des modifications subies par chacun des solides au fur et à mesure de sa déshydratation, apportent d'importantes confirmations des discontinuités du processus de déshydratation de chaque matière première examinée. Lorsque les cristaux relativement gros d'hydrargillite voient leur teneur

en eau diminuer par chauffage très prolongé à température modérée, de 3 à  $0,5 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , cela provoque des fissurations et fragmentations responsables du développement progressif d'une surface spécifique élevée et d'une porosité considérable. Mais lorsque l'évolution chimique s'interrompt, surface et porosité ne varient pratiquement plus. Elles diminuent ensuite lentement quand la déshydratation reprend et s'achève et que le solide évolue vers le premier état à peu près anhydre, l'alumine éta. Le gel de boehmite a au contraire, dès son élaboration par voie humide, une texture poreuse très développée qui est évidemment indifférente à l'eau adsorbée initialement présente. Cette texture ne se modifie que très peu, voir pas du tout, tant que n'est pas à nouveau atteinte, ici comme pour l'hydrargillite, la composition critique :  $2 \text{ Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ . Au delà de ce stade, les produits de déshydratation des deux substances de départ se comportent sensiblement de la même manière. On ne peut noter qu'une stabilité un peu plus grande de la texture poreuse créée par une méthode de voie humide.

Lorsque la déshydratation a ramené l'hydrargillite et le gel de boehmite à une composition voisine de  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$ , les solides adsorbants obtenus ont sensiblement même surface spécifique mais les pores du produit préparé à partir des cristaux d'hydrargillite ont des dimensions caractéristiques nettement plus faibles que les pores du gel initial de boehmite et de ses produits de décomposition.

Mais ce sont les résultats obtenus par Mr LIELIK dans ses examens des mêmes échantillons aux rayons X, qui apportent les meilleures confirmations des faits décelés à l'aide des techniques thermogravimétriques et texturales et permettent de dégager des conclusions importantes.

Avant de tenter de définir ces conclusions, il n'est pas sans intérêt de rappeler qu'il est maintenant usuel de faire, dans le domaine de l'état solide, une nette distinction entre composé défini et phase cristalline. Toute phase solide peut subir, en chimie comme en métallurgie et en minéralogie, des écarts plus ou moins importants de composition par formation de solutions solides d'insertion ou de substitution, comme par création de lacunes. De nombreux travaux, comme ceux de BENARD (58), sur l'oxyde ferreux, ceux de VERWEY (59) sur  $\text{NiO}$  et les ferrites, ont démontré

l'existence de phases solides élaborées par voie sèche dont la composition chimique n'obéit pas aux lois des combinaisons définies. Les travaux de FEITKNECHT et son école <sup>(60)</sup> ont établi de manière non moins incontestable la formation par voie humide de solides comportant d'importantes substitutions d'ions de même valence ou de valence différentes.

Toute interprétation de nos résultats serait sûrement incomplète et beaucoup plus inexacte, si elle évitait de recourir à la conception de la combinaison solide non stoechiométrique.

En l'absence de toute identification des phases solides présentes, les courbes thermogravimétriques (fig.13 et 5), en mettant en évidence une discontinuité importante dans l'évolution de chacun de nos produits de départ, militeraient en faveur de deux combinaisons peu habituelles - bien qu'envisagées par quelques auteurs - de l'eau et de l'alumine :



répondant aux conceptions classiques de la chimie et notamment aux lois de PROUST et de DALTON.

Mais la thermogravimétrie, elle-même n'oriente qu'avec réserve vers une telle conclusion. Les paliers des courbes ne sont définis qu'avec une certaine imprécision et il ressort nettement des nombreux essais de perte au feu que l'arrêt dans le départ d'eau de l'hydrargillite comme du gel de boehmite se produit pour une composition presque toujours très voisine de l'une de celles définies par les formules précédentes et non à cette composition même. Les conditions d'élaboration de la matière première comme le protocole exact du traitement déshydratant conduisant à ce stade ne sont pas sans influencer quelque peu sur la composition chimique exacte au moment de l'arrêt de l'évolution.

Les études de texture, tout en mettant en relief la porosité importante à chacun de ces degrés de déshydratation, soulignent par des écarts limités mais nets des résultats numériques, l'influence des conditions de préparation des échantillons amenés à l'une ou l'autre de ces compositions caractéristiques.

Ces réserves qu'une étude physico-chimique impose à elle seule de formuler vis à vis de conclusions conformes aux représentations classiques de la combinaison chimique, sont plus que renforcées par les identifications aux rayons X. Les seules phases identifiées dans nos deux matières premières de départ et leurs produits de déshydratation progressive sont :

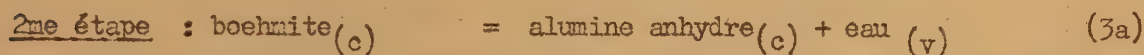
- l'hydrargillite, de formule habituelle :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , 3  $\text{H}_2\text{O}$
- la boehmite, - " -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ,  $\text{H}_2\text{O}$
- les aluminés anhydres gamma et éta  
de formule approchée :  $\text{Al}_2\text{O}_3$  , bien que leur diagramme se substitue à celui d'un hydrate avant déshydratation complète.

Il convient évidemment de faire quelques réserves sur l'identification de certaines des phases présentes dans nos échantillons avec les individualités cristallines qui viennent d'être citées. Si la phase hydrargillite constituant uniquement notre premier produit de départ est incontestablement le trihydrate d'alumine résultant de l'hydrolyse de l'aluminate de sodium dans les conditions classiques du procédé BAYER, la phase boehmite qui apparaît et évolue durant la décomposition de l'hydrargillite, comme la phase boehmite qui se forme dans la préparation de notre gel peuvent présenter de petites différences avec les espèces cristallines de même nom. En effet, nos échantillons contenant abondamment ou exclusivement la phase identifiée à la boehmite sont des solides très poreux, donc microcristallins, ce qui provoque un élargissement des raies peu favorables à la constatation de certaines déformations d'une maille cristalline. Mais cela ne saurait entraîner une erreur d'identification.

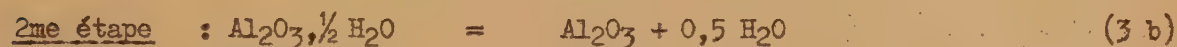
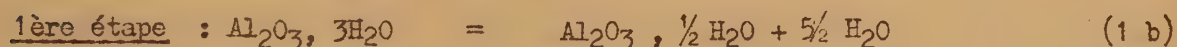
Compte tenu de ces réserves, et après avoir rappelé que plusieurs groupes de chercheurs ont déjà signalé la présence d'un excès d'eau sur la quantité théorique (15%) dans des échantillons de boehmite, les évolutions cristallines et chimiques de nos deux hydrates sous l'action de la température paraissent ne pouvoir être correctement décrites que de la manière suivante :

### Evolution cristalline et chimique de l'hydrargillite

Du point de vue cristallographique, les deux étapes de la déshydratation doivent être exprimées par les schémas réactionnels suivants qui caractérisent les phases en présence :



Les évolutions correspondantes de la composition chimique, depuis leur point de départ jusqu'au stade où elles s'arrêtent, sont schématisées par :



en tenant compte, bien entendu, des indéterminations déjà signalées sur la teneur exacte en eau de l'alumine au début comme à la fin de la seconde étape.

### Evolution cristalline et chimique du gel de boehmite

Comme nous l'avons vu au chapitre III, bien que sur la courbe thermogravimétrique ne soit observé aucun palier autre que celui traduisant la fin du départ de l'eau adsorbée, la déshydratation du gel ne peut être décrite de manière à rendre compte de l'évolution cristalline, qu'en admettant le passage par l'étape intermédiaire  $2\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$  à structure boehmite. La structure du gel initial étant pratiquement la même, cette évolution est donc représentée par les schémas :



et les états limites d'hydratation correspondant aux points extrêmes de ces deux étapes apparaissent dans les équations chimiques :



où il convient toujours de ne pas attacher une signification trop stricte aux coefficients numériques définissant le degré d'hydratation.

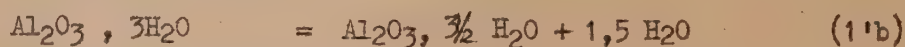
Ces schémas sont conformes aux conceptions classiques de la dissociation des hydrates d'une combinaison chimique possédant plusieurs degrés d'hydratation et nous rejoignons tous nos prédécesseurs pour aboutir à la conclusion générale :



conforme à la logique et aux lois de la thermodynamique. Mais les anomalies de composition de nos phases nous amènent à considérer plus attentivement le problème et à prendre en considération une évolution chimique plus nuancée, comportant, dans un des deux cas examinés au moins, un processus important de déshydratation sans modification notable de structure de la phase unique constituant le solide.

Les variations de composition de la phase boehmite que traduisent les réactions (2) nous amènent à nous demander dans quelle mesure les réactions doivent être prises en considération dans l'évolution de l'hydrargillite.

Un calcul simple nous a montré au chapitre II que les produits encore peu déshydratés (échantillons n°302 et 352, tableau IV) ont une teneur en eau conforme à celle calculée à partir des estimations faites aux rayons X sur les proportions relatives des phases boehmite et hydrargillite en attribuant à ces phases leur teneur normale en eau (1 et  $3\text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). A moins que la phase hydrargillite puisse supporter un certain départ d'eau sans modification notable de son diagramme et que ce déficit compense assez exactement l'excès maximum d'eau ( $1,5 \text{H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que tolère la phase boehmite de notre gel, rien n'autorise à recourir à l'hypothèse d'une évolution schématisée par :



suivie ou accompagnée des réactions (2).

Toutefois, les concentrations estimées des phases hydrargillite et boehmite dans des échantillons plus déshydratés (N°303 par ex.) prévoient, pour un degré normal d'hydratation de ces phases, une teneur en eau très supérieure à celle dosée par perte au feu. Et même si l'on admet que toute la phase boehmite alors présente, est déjà à son degré minimum d'hydratation ( $0,5 \text{ H}_2\text{O}$ ), la teneur en eau de l'échantillon n°303 du tableau IV devrait être de l'ordre de  $1,4 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , alors qu'elle n'est que de 1,13.

Il n'y a donc pas lieu d'écarter, dès maintenant, l'éventualité d'une phase hydrargillite conservant son organisation cristalline à peu près intacte après départ d'une fraction limitée de son eau de constitution. Il n'est pas possible d'aller plus loin à ce sujet pour le moment. Le degré maximum d'hydratation de la phase boehmite peut dépendre, d'autre part, de son mode d'obtention et les procédés de voie humide diffèrent trop des techniques de voie sèche pour conduire à une phase solide de même composition limite très éloignée des proportions stoechiométriques. De nombreux travaux supplémentaires sont nécessaires avant d'être à même de préciser cet aspect du problème.

#### LA BOEHMITE, COMBINAISON SOLIDE NON STOECHIOMETRIQUE

Les résultats du présent travail confirment donc que, dans des conditions ne mettant pas en oeuvre comme matière première, la phase trihydratée peu usuelle qu'est la bayérite, il n'y a pas lieu d'envisager l'existence de combinaisons hydratées entre alumine et eau autres que celles correspondant aux structures cristallines de l'hydrargillite et de la boehmite. Mais ils démontrent tout aussi clairement que l'une de ces phases, la boehmite, peut, à l'état microcristallin tout au moins, supporter des écarts dont les limites sont actuellement définies de manière approximative par les formules :

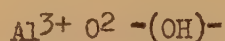


Dans la ligne des conceptions maintenant adoptées pour rendre compte de tels écarts, il faut envisager :

1°) que le réseau cristallin de la boehmite peut perdre une certaine quantité de son eau de constitution, c'est à dire à prendre une structure lacunaire.

2°) que ce même réseau peut inclure une quantité d'eau de constitution nettement supérieure à celle prévue par la composition stoechiométrique, ce qu'il semble difficile d'interpréter sans envisager la possibilité d'une solution solide par insertion.

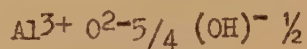
Dans la mesure où le réseau de boehmite est purement ionique, les écarts maxima observés dans le présent travail par rapport à la composition stoechiométrique :



sont sensiblement exprimés par les formules non stoechiométriques limites :



et :



mais nous ne nous dissimulons pas les objections que ne peuvent manquer de soulever de telles formules.

La structure lacunaire est certainement plausible. Elle n'est cependant pas à l'abri de critiques en raison de l'importance des lacunes qu'entraîne le départ d'un huitième des gros ions négatifs de son réseau. Rappelons toutefois, que TEICHNER (34) a montré que l'activation de la montmorillonite naturelle au moyen d'une attaque acide provoque, en même temps que le départ d'une fraction importante de certains cations du réseau, la perte d'une partie de l'eau de constitution de ce minéral, ce qui n'a pas paru une objection à la conservation du réseau cristallin initial malgré le nombre et l'importance de ces pertes (cf. MERING (61) ).

La possibilité d'accroître d'un huitième le nombre des ions négatifs du réseau de la boehmite sans perturbation importante de ce réseau, paraît beaucoup <sup>plus</sup> aléatoire. Mais les cristallites du gel sont très petits, 60 à 70 Å . Il n'est pas invraisemblable d'envisager que les molécules superficielles d'alumine soient trihydratées alors que les autres, sont à l'état de monohydrate. La diffraction des rayons X ne peut être sensible

qu'à ces dernières. La composition du gel ( $2\text{Al}_2\text{O}_3, 3\text{H}_2\text{O}$ ) correspondrait à trois molécules  $\text{Al}_2\text{OH}$  pour une molécule superficielle  $\text{Al}(\text{OH})^3$ , ce qui n'est pas incompatible avec la taille des microcristaux. C'est toutefois à la cristallographie qu'il appartiendra d'apporter une réponse valable à un problème que notre interprétation ne prétend pas résoudre mais soumettre à l'attention des spécialistes de cette discipline.

#### NON STOECCHIOMETRIE ET PROPRIETES D'INTERFACE

Les produits de déshydratation partielle ou presque totale des hydrates d'alumine sont des adsorbants et des catalyseurs. Il est donc nécessaire que nous soulignons ici les propriétés physiques et chimiques mises en évidence dans nos échantillons et susceptibles de jouer un rôle dans une action d'interface.

Les conditions nécessaires et suffisantes pour l'adsorption comme pour presque tout processus interfacial, nécessaires mais non suffisantes en catalyse de contact, sont une surface spécifique élevée, donc une porosité importante et des pores de dimensions moyennes convenables. Ces conditions sont satisfaites au maximum quand la déshydratation a ramené chacun de nos hydrates de départ à l'état de boehmite à structure lacunaire de composition voisine de celle donnée par la formule  $\text{AlO } 5/4(\text{OH})_{1/2}$ . Dans le cas du gel, le protocole de précipitation influe naturellement puisque la texture poreuse résulte essentiellement de cette opération initiale, mais les conditions usuelles d'emploi et de régénération des adsorbants préparés à partir des gels d'hydroxydes d'aluminium confèrent au traitement thermique conduisant à cette composition chimique la même importance que pour le trihydrate du procédé BAYER.

Les adsorbants ainsi préparés ont une structure microcristalline et les études de structure n'ont pas permis de déceler aux côtés de la ou des phases cristallisées une phase amorphe importante. Ceci confirme une fois de plus, si besoin est, que l'état amorphe n'est nullement nécessaire à la manifestation de propriétés interfaciales intenses, adsorption catalyse ou autre.

Mais les cristallites de nos échantillons sont très petits, quelques Å de diamètre moyen dans bien des cas, et déjà assez proches de la

dimension minimum en dessous de laquelle s'estompent les anneaux de diffraction. Il est évident que des variations assez faibles dans les conditions de formation des microcristaux peuvent en réduire la taille bien en dessous de cette valeur. Dans cette éventualité l'examen aux rayons X conduit à conclure à l'absence d'organisation cristalline décelable, ce que l'on traduit par le terme amorphe. La diminution de taille des cristaux entraîne une augmentation de la surface spécifique qui, dans la mesure où la porosité n'est pas trop fortement modifiée, ne peut que favoriser toute action d'interface. Mais il ne convient pas d'établir une distinction nette entre produits amorphes et produits cristallisés sur la base d'une exaltation de propriétés interfaciales résultant de la diminution progressive des dimensions des cristallites. Sauf si l'on a recours à la diffusion centrale, les rayons X cessent, dans ce cas, d'être la méthode propre à établir la distinction nuancée qu'il est indispensable de faire entre les échantillons d'un solide appelé à intervenir par son interface, et il devient plus que jamais nécessaire de faire appel aux techniques d'étude des textures mises en oeuvre dans le présent travail.

Sauf dans le chauffage sous vide élevé de notre gel, la déshydratation presque totale qui donne naissance à ce que l'on appelle "alumine active" en catalyse de contact, entraîne une diminution sensible de la surface spécifique et une évolution notable des caractéristiques de porosité. Mais ceux de nos échantillons qui correspondent aux alumines actives sont encore dotés d'une surface spécifique de 150 à 350 m<sup>2</sup>/g., valeurs très satisfaisantes pour une masse de contact même peu dense.

L'identité de texture de nos échantillons obtenus par déshydratation très prudente d'hydrargillite et de ceux préparés par RUSSELL et COCHRAN (9) dans un traitement thermique beaucoup plus brutal, montre que ce trihydrate fournit un solide suffisamment poreux pour être capable d'action catalytique, indépendamment du protocole choisi pour la déshydratation. Ceci explique pourquoi les chimistes organiciens ont arrêté depuis longtemps leur choix sur cette matière première pour préparer leur alumine active plutôt que de recourir à un gel dont l'efficacité finale est plus aléatoire.

La texture de ce gel est acquise dès la précipitation ; la nature des réactifs, leurs concentrations, la température, les conditions de pH, etc... ne peuvent manquer d'influer. Mais, maintenant que l'on sait définir les effets de ces paramètres sur la texture du gel et de ses produits de déshydratation, il est évident que l'on peut tenir, dans le cas de l'alumine active comme pour presque tout autre problème de catalyse de contact, la méthode de voie humide pour la mieux adapter à l'obtention de solides à texture poreuse très développée. Cette supériorité ne peut qu'être accrue du fait que la texture initialement acquise par le gel se montre nettement moins fragile à un traitement thermique limité que celle se formant au cours de la déshydratation de l'hydrargillite. Les échantillons de ce trihydrate traités, selon notre méthode jusqu'à 500° ont une surface spécifique déjà ramenée de 310 à 150 m<sup>2</sup>/g. environ, alors qu'au terme d'un traitement identique les échantillons de gel n'ont vu leur surface tomber que de 370 à 340 m<sup>2</sup>/g. quand ils sont déshydratés sous vide, et de 300 à 280 m<sup>2</sup>/g. quand la déshydratation est conduite en atmosphère d'azote sous la pression normale.

La texture poreuse ne saurait à elle seule rendre compte de l'activité catalytique. Celle-ci est essentiellement attribuée maintenant à l'existence de forces de valence à l'interface solide-fluide, forces qui se manifestent par des échanges électroniques entre catalyseur et catalysé. Qu'une masse de contact soit conductrice, semi-conductrice (au moins dans les conditions d'emploi) ou isolante, vis à vis du courant électrique, ses propriétés catalytiques sont directement fonction de son aptitude à capter, transmettre ou échanger des charges électriques. Il est manifeste qu'une structure lacunaire, comme celle mise en évidence dans le présent travail pour la phase boehmite, ne peut que favoriser ces processus.

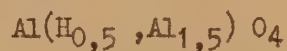
Cette phase constitue la majeure partie ou la totalité de l'alumine active employée comme adsorbant (sauf en chromatographie). Par contre elle a presque disparu dans l'alumine active en catalyse car ce dernier emploi requiert souvent des températures entraînant une déshydratation plus poussée. Les aluminas adsorbantes étant essentiellement constituées par la phase boehmite à structure lacunaire, doivent fixer le gaz ou la vapeur adsorbée de manière particulièrement énergique dans la première couche d'adsorbat. Or, c'est la formation de cette première couche de molécules

adsorbées qui est responsable de ce qui, dans la technique de la dessiccation et celle de la récupération des vapeurs, est appelée "la capacité d'adsorption à 100 %", c'est à dire la teneur de l'adsorbant en adsorbat au moment où le fluide traité cesse d'être totalement débarrassé de la substance à éliminer. Ce qui précède milité en faveur d'une valeur élevée de cette capacité d'adsorption à 100% et c'est bien ce que l'on constate dans la pratique.

Certains auteurs ont envisagé pour l'alumine active en catalyse une structure, très discutée du reste, fondée sur les analogies présentées par certaines phases cristallines de l'alumine anhydre avec les spinelles. La formule chimique correspondante, inspirée d'une formule proposée pour l'oxyde ferrique gamma stabilisé par un oxyde alcalin :



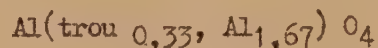
pourrait s'écrire :



et correspondrait à une teneur de  $0,2 \text{ H}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , soit à une perte au feu de 3,41 %. Les aluminés actifs de la catalyse ne titrent en général que 0,5 à 1% d'eau. Par analogie avec l'oxyde ferrique gamma exempt de stabilisateur pour lequel est envisagée la formule :



l'hydrate d'alumine non stoechiométrique évoluerait, par formation de lacunes vers une composition analogue dont la formule limite serait :



Comme l'alumine adsorbante, l'alumine apte à la catalyse posséderait la structure lacunaire favorable à l'existence de forces de valence intenses à son interface.

Le présent travail essentiellement consacré à l'évolution déshydratante n'a pas permis de rassembler des informations détaillées sur le départ des dernières traces d'eau et l'évolution de structure qui l'accompagne. Il faut cependant noter que lorsque le solide monophasé à structure de boehmite, qu'il soit obtenu à partir d'hydrate BAYER ou de

gel de boehmite se transforme progressivement en alumine anhydre, l'évolution est bivariante malgré la présence de deux phases solides et d'un gaz.

L'hypothèse selon laquelle la phase solide engendrée au dépend de la boehmite lacunaire serait une phase à composition variable expliquerait cette anomalie.

Nous avons brièvement signalé au début de ce mémoire la complexité de l'évolution structurale des aluminés aux températures supérieures à celles nécessaires à une déshydratation presque complète, l'influence de la nature de la phase hydratée initiale sur cette évolution et les principaux désaccords dont témoignent les mémoires les plus récents sur ce sujet. Nos recherches ont été volontairement limitées au phénomène de déshydratation proprement dit, et nous n'avons qu'occasionnellement examiné la texture d'échantillons traités à plus haute température ou plus longuement qu'il n'est nécessaire pour le déshydrater. Il ne saurait donc être question pour nous de prendre part, dès maintenant, à ce débat. Pour le faire utilement, il serait indispensable de soumettre les échantillons déjà étudiés du point de vue texture et structure, à des méthodes susceptibles de caractériser les propriétés interfaciales des masses de contact au terme de l'évolution pondérale qui constitue la dernière étape de leur élaboration. Ces méthodes ainsi que les conceptions capables d'en interpréter les résultats commencent à se préciser. Mais elles sont encore actuellement trop incertaines pour dégager de leur emploi, des indications valables. Il faut donc attendre, car seule la confrontation des indications toujours partielles fournies par chacune des nombreuses techniques employées simultanément, peut constituer la voie vers une solution du problème des aluminés anhydres, comme ce fut le cas pour celui des produits de dissociation incomplète des hydrates d'alumine que nous avons examiné et tenté d'interpréter.





- : B I B L I O G R A P H I E : -

---

.---o999o---.

- (1) HABER - Naturwiss. 1925, 13, 1007
- (2) NAHIN et HUFFMAN - Ind. Eng.Chem. - 1949 - 41 - 2021
- (3) MUTCH - Quart.J.Pharm.G.B. - 1947 - 19 - 490
- (4) BOHM - Z. Anorg.Chem. - 1925 - 149 - 203
- (5) TRAVERS et CLAUDE - Bull.Soc.Chim.Fr. - 1947 - 14 (V)- 209
- (6) GOULD - Ind.Eng.Chem. - 1945 - 37 - 797
- (7) LAUBENGAYER et WEISZ - J.Am.Chem.Soc.- 1943, 65, 247
- (8) THIBON, CHARRIER et TERTIAN - Bull.Soc.Chim.Fr, 1951, 18 (V), 384
- (9) RUSSELL et COCHRAN - Ind.Eng.Chem.1950 - 42 - 1336
- (10) HUTTIG et Collaborateurs - Z.anorg.Chem.-1928 - 171 - 323; 1930-187 - 1
- (11) MILLIGAN - J.Phys.Chem. 1940 - 1981
- (12) JELLINEK et FANKUCHEN - Ind.Eng.Chem. - 1949 - 41 - 2259
- (13) VISSER - Bull. Ass.Fr.Techn.Pétr. - 1950 - n°80 - 3
- (14) PRETTON, MARON et UNGER - J.Am.Chem.Soc. - 1935 - 57 - 407
- (15) TRAVERS et CLAUDE - Bull.Soc. Chim.Fr. - 1946 - 14 - 207
- (16) JAYARAMAN et SRIKANTAN - J.Indian.Chem.Soc. - 1949 -26 - 63
- (17) WEISER, MILLIGAN et PURCELL - Ind.Eng.Chem.1940 - 32 - 1487 et 1941 -33-668
- (18) BAUERMEISTER et FULDA - Aluminium - 1943 - 47
- (19) FRICKE et SEVERIN - Z.anorg.Chem. 1932 - 205 - 287
- (20) La LANDE, Mc CARTER et SANBORN - Ind.Eng.Chem.- 1944- 36 -99.
- (21) TAYLOR - J.Soc.Chem. Ind.G.B. - 1949 - 68 - 23
- (22) STUMPF, RUSSELL, NEWSOME, et TUCKER - 1950 - Ind.Eng.Chem.42 - 1398
- (23) de LAPPARENT - C.R.Ac.Sc.Fr. - 1927 -184 - 1661
- (24) JELLINEK et FANKUCHEN - Ind.Eng.Chem.1945- 37 - 158
- (25) FRARY - Ind.Eng.Chem. 1946 -38 - 129.
- (26) BEEVERS - Z.Krist.1936- 95 - 472 et 1937 - 97 - 59.
- (27) AUSTIN - J.Am.Céram.Soc.-1938 -21 - 351
- (28) RIDGWAY et KLEIN - Trans.Electrochem.Soc.-1929 -70 - 475

- (29) TOROPOV et STUKALOVA - C.R. Ac.Sc. URSS- 1939 - 24 - 454  
1940 - 27 - 974
- (30) BARLETT - J.Am.Céram.Soc. 1932 - 15 - 361
- (31) BELJANKIN - Z.Mineral.Géo. - 1933 - A - 300
- (32) VERWEY - Z.Krist. 1935 - 91 - 317
- (33) STEINHEIL - Ann.Physik - 1934 - 19 - 465
- (34) TEICHNER - Thèse - Lyon - 1950
- (35) SANLAVILLE - Bull.Soc.Chem.Fr. 1950- 243
- (36) IMELIK - J.Chim.Phys. à paraître
- (37) FABRE et Société d'Electrochimie, d'Electro Métallurgie et des Aciéries  
Electriques d'Ugine - Br.Fr.1949 - N° 953.048
- (38) GUICHARD - Bull.Soc.Chim.Fr-1925 - 37 - 63 et 381
- (39) EYRAUD - J.Chim.Phys.Fr - 1950 - 47 - 104
- (40) GREGG - J.Chem.Soc.-1946 - 23 - 259 et 561.
- (41) BRUNAUER et EMETT - J.Am.Chem.Soc.- 1935 - 57 - 1754
- (42) HARKINS et JURA - J.Am.Chem.Soc.- 1944 - 66 - 1362 et 1366
- (43) HUTFIG - Monatsh - 1948 - 78 - 177
- (44) BRUNAUER et EMETT - J.Am.Chem.Soc. - 1937 - 59 - 2682
- (45) COTTIN - Communication personnelle.
- (46) EMETT et BRUNAUER - J.Am.Chem.Soc. - 1937 - 59 - 310 et 1553
- (47) STOCK - Z.Elektrochem.- 1923 - 29 - 354
- (48) WASHBURN - Proc.Nat.Acd. 1921 - 7 - 115
- (49) RITTER et DRACKE - Ind.Eng.Chem.- 1945 - 17 - 782 et 787
- (50) EMETT et De WITT - J.Am.Chem.Soc.-1943 - 65 - 1253
- (51) JUHOLA et WIG - J.Am.Chem.Soc.-1949 - 71 - 2069 et 2078
- (52) HCWARD et HULETT - J.Phys.Chem.1924 - 28 - 1082
- (53) DAVIDSON - J.Textil.Inst.- 1927 - 18 - T 175
- (54) STAMM - J.Phys.Chem. - 1929 - 33 - 398
- (55) SMITH et HOWARD - Ind.Eng.Chem.- 1942 - 34 - 438
- (56) SCHUMB et RITTNER - J.Am.Chem.Soc. - 1940 - 65 - 1692
- (57) BRUNAUER, DEWING et TELLER - J.Am.Chem.Soc.-1940-62 - 1723
- (58) BLWARD - Ind.Nat.1950 n°1 - Bull.Soc.Chim.Fr 1951 - t 18 p.295
- (59) HAGG et SODERHOLM - Zts.Phys.Chem.1935 -t.29 B-p.88; VERWEY, Z.KRIST 1935  
91,65
- (60) FEITKNECHT - Bull.Soc.Chim.Fr.-1949, p.31 D
- (61) IERING - Trans.Far.Soc.1946 - 42B-205 - Bull.Soc.Chim.Fr.1948- 16(V)-218D
- (62) WEISSER et MILLIGAN - J.Phys.Chem.1934 - 38 - 1175 - Chem.Rev.1939-t 25-1
- (63) TERTIAN - Cr.Ac.Sc.Fr.1950 - 230 - 1677

- : TABLE DES MATIERES : -



|                                                        |        |
|--------------------------------------------------------|--------|
| <u>INTRODUCTION</u> .....                              | Page 1 |
| <u>Chapitre 1 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES</u> .....    | 15     |
| Matières premières .....                               | 15     |
| Techniques thermogravimétriques .....                  | 17     |
| Mesure des surfaces spécifiques .....                  | 19     |
| Détermination de la porosité .....                     | 24     |
| <u>Chapitre 2 - EVOLUTION DE L'HYDRARGILLITE</u> ..... | 29     |
| Evolution chimique .....                               | 29     |
| Evolution de texture .....                             | 35     |
| Evolution de structure .....                           | 46     |
| Confrontation des évolutions .....                     | 48     |
| <u>Chapitre 3 - EVOLUTION DU GEL DE BOEHMITE</u> ..... | 51     |
| Evolution chimique .....                               | 51     |
| Evolution de texture .....                             | 57     |
| Evolution de structure .....                           | 66     |
| Confrontation des évolutions .....                     | 69     |
| <u>CONCLUSIONS</u> .....                               | 71     |
| <u>BIBLIOGRAPHIE</u> .....                             | 85     |





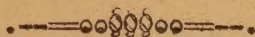
- DEUXIEME THESE -

---

Propositions données par la Faculté

METHODES PHYSIQUES DE DOSAGE DES METAUX ALCALINS

---



Vu :

Les Membres du Jury ,

MM. PRETTE  
COLONGE  
PARIS

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des  
Sciences ,

R. DOUIN

Vu et accordé le permis d'imprimer

LYON, le 22 Mars 1952

Le Recteur ,

A. ALLIX

---

